

Y₂O₃가 도핑된 SrZrO₃에서의 프로톤전도도

백 현 덕[†]

홍익대학교 재료공학부

(2002년 3월 28일 접수; 2002년 6월 5일 승인)

Proton Conduction in Y₂O₃-doped SrZrO₃

Hyun-Deok Baek[†]

Department of Materials Science and Engineering, Hong-Ik University, Chungnam 339-701, Korea

(Received March 28, 2002; Accepted June 5, 2002)

초 록

고온 프로톤전도체인 Y₂O₃가 도핑된 SrZrO₃에 대하여 전기전도도의 가스 분위기 및 온도 의존도를 impedance spectroscopy로 측정하였다. 수소의 용해는 산소가 공존할 때 더 큰 열역학적 추진력을 갖게 되어 결과적으로 수증기 형태로 결정 속으로 유입되며, 프로톤전도도는 P_w^{1/2}(수증기분압)에 의존하여 증가하였다. 순수 수소 분위기에서의 수소의 용해반응 H₂(g) = 2H_i⁺ + 2e⁻은 전자가 산소이온공공에 trapping됨에 따른 열역학적 활동도의 감소에 의해 반응의 추진력이 커지며 그 결과 저온에서는 아르곤 분위기에서 보다 높은 전기전도도를 나타내었다. 전기전도도의 활성화에너지는 600~900°C 온도범위의 아르곤분위기에서 50 kJ/mol로 문헌에 나타난 프로톤전도도의 그것과 비슷한 크기를 나타냈다. 프로톤전도도의 입계저항은 10% 도핑한 경우 700°C 이하의 저온에서 현저하게 나타났다.

ABSTRACT

Electrical conduction of SrZrO₃ doped with Y₂O₃ was measured as a function of gas atmosphere and temperature by impedance spectroscopy. Hydrogen dissolution, due to an enhanced driving force in the presence of oxygen, results in protonation by water incorporation. Proton conductivity increased with water vapor pressure, P_w^{1/2}. In the pure hydrogen atmosphere, the dissolution of hydrogen, H₂(g) = 2H_i⁺ + 2e⁻, is supposed to be driven by a reduced activity of electrons, ascribable to their trapping in oxygen vacancies. The activation energy of electrical conductivity was 50 kJ/mol, in wet argon atmosphere in the temperature range of 600~900°C, similar to those reported for proton conduction in the literature. Grain boundary effect in proton conduction was substantial in the 10% doped case at temperatures lower than 700°C.

Key words : SrZrO₃, Hydrogen dissolution, Grain boundary, Temperature dependence, Water vapor pressure

1. 서 론

SrZrO₃나 BaCeO₃와 같은 페로브스카이트 구조의 산화물들은 1000°C 보다 낮은 온도범위에서의 수증기분위기 하에서 프로톤전도도를 나타내는 것으로 알려져 왔다. 이들 산화물들은 본래 정공(electron hole)에 의한 전기전도도를 보이니¹⁾ 희토류 산화물을 첨가하면 희토류 양이온이 Zr이나 Ce를 대체하게 되고 음이온 격자에 산소이온공공이 형성되어 정공과 산소이온에 의한 혼합전도체가 된다. 이 산화물들이 수소나 수증기분위기에 노출되면 수소가 결정 속으로 용해되어 프로톤전도도를 나타내게 된다.¹⁻⁵⁾ 프로톤전도체의 연구에서 수증기에 의한 프로톤의

생성이 주로 다루어졌으며 수소분위기에서의 프로톤전도도에 관한 연구⁶⁻⁹⁾는 많지 않다. Kosaki 등⁶⁾은 수소분위기에서 Yb가 도핑된 SrCeO₃에 대한 연구에서 전해질의 전체전기전도도는 수소분압에 무관하고 수증기 분압만의 함수임을 관찰하였고 저자 등¹⁰⁾의 연구에서도 이온전도도가 주도하는 조건에서 프로톤전도도는 수소분압이 아니라 수증기분압만에 의하여 결정된다는 결론을 결합화학적으로 고려만으로 증명할 수 있었다. 한편 최근에는 수소분위기 하에서 전기전도도가 프로톤에 의해 주도되고 있음을 나타내는 것을 뒷받침하는 사실들이 보고되고 있다.^{8,9)} 수소가 결정 속으로 용해되는 반응 (H₂(g) = 2H⁺ + 2e⁻)에서 이동도(mobility) 차이로 전자에 의한 전기전도도가 주도될 것이 예상되나 프로톤전도도가 주도적이라는 사실은 주목할 만 하다.

Zirconate계 페로브스카이트들은 기계적 성질이나 화학적 안정성이 우수한 이점이 있고, 최근 Kreuer 등에 의한

[†]Corresponding author : Hyun-Deok Baek
E-mail : hdbaek@wow.hongik.ac.kr
Tel : +82-41-860-2350 Fax : +82-41-862-9681

연구^{11,12)}에서는 BaZrO_3 가 높은 프로톤용해도를 가진 것으로 보고되고 있어 새로운 관심을 끌고 있다. 이런 관점에서 Y_2O_3 가 도핑된 SrZrO_3 에 대하여 수증기분압 및 온도에 따른 전기전도도를 impedance spectroscopy로 측정 행하고, 수소와 수증기에 의한 프로톤의 생성반응의 상관관계, 수소의 용해반응에 대한 열역학적 추진력 등에 대해 고찰하고자 한다.

2. 실험방법

시편의 합성 및 impedance spectroscopy에 의한 전기전도도 측정은 참고문헌¹³⁾에 사용한 방법과 동일한 방법으로 같은 실험장치를 사용하여 이루어졌다. 자세한 사항은 관련 문헌을 참고할 수 있으므로 본 논문에서는 간단히 기술하기로 한다. 먼저 출발원료로는 99% 이상의 순도를 가진 ZrO_2 , SrCO_3 및 Y_2O_3 분말을 사용하였다. 혼합된 원료분말은 아세톤과 에탄올의 비가 1:1인 혼합액과 지르코니아볼을 함께 5시간 동안 볼밀링한 후 건조하여 마노유발로 분쇄하여 325 mesh 체로 통과시켜 건조 분말 형태를 얻었다. 건조된 분말을 1200°C 에서 10시간 동안 하소하였으며 하소된 분말은 분쇄, 325 mesh의 체를 통과시켜 295 MPa의 압력으로 직경 1 cm, 두께 약 2 mm의 펠렛으로 성형하였다. 펠렛들은 1600°C 에서, 12시간 동안 전기로에서 소결하였고, 분말 형태로 만들어 x-선 회절 장치로 상을 확인하였다.

Impedance 측정은 소결된 펠렛의 양면에 백금 혹은 페이스트를 발라 전극으로 소성한 시편에 대하여 solatron 1255 FRA를 주파수 $1\sim 10^7$, 진폭 $-0.1\sim +0.1$ 볼트 범위로 사용하여 이루어졌으며, 측정은 아르곤과 수소 분위기에서 이루어졌다. 분위기 가스는 항온 수욕조를 통해 사전 처리하여 다른 수증기 분압을 얻었다.

3. 실험결과 및 토의

Impedance plot은 대부분의 경우 Figs. 1과 2에서 보는 바와 같이 두 개의 호로 나타났다. 호들은 각각 전해질 자체와 전극/전해질 계면의 분극(polarization)에 의한 것으로, 같은 조성과 규격의 시료를 은과 백금의 다른 전극물질로 측정하여 공통부분은 전해질의 전기적 성질에 기인되는 것으로 해석한 결과이다.¹³⁾ 그리고 그림들에서 전해질을 나타내는 호가 좌우 대칭이 아닌 변형된 형태로 나타나는 것은 결정내부와 입계에 의한 호가 서로 중첩되어 나타난 것으로 볼 수 있다. Fig. 1을 보면 5% 도핑의 경우 프로톤전도도가 지배적일 경우 즉 수증기 분위기에서는 입계효과가 분리되지 않았으나 건조상태에서는 측정 온도에 관계없이 입계효과가 나타나고 있는 것을 알 수 있다. 10% 도핑의 경우 건조 상태에서 뿐만 아니라

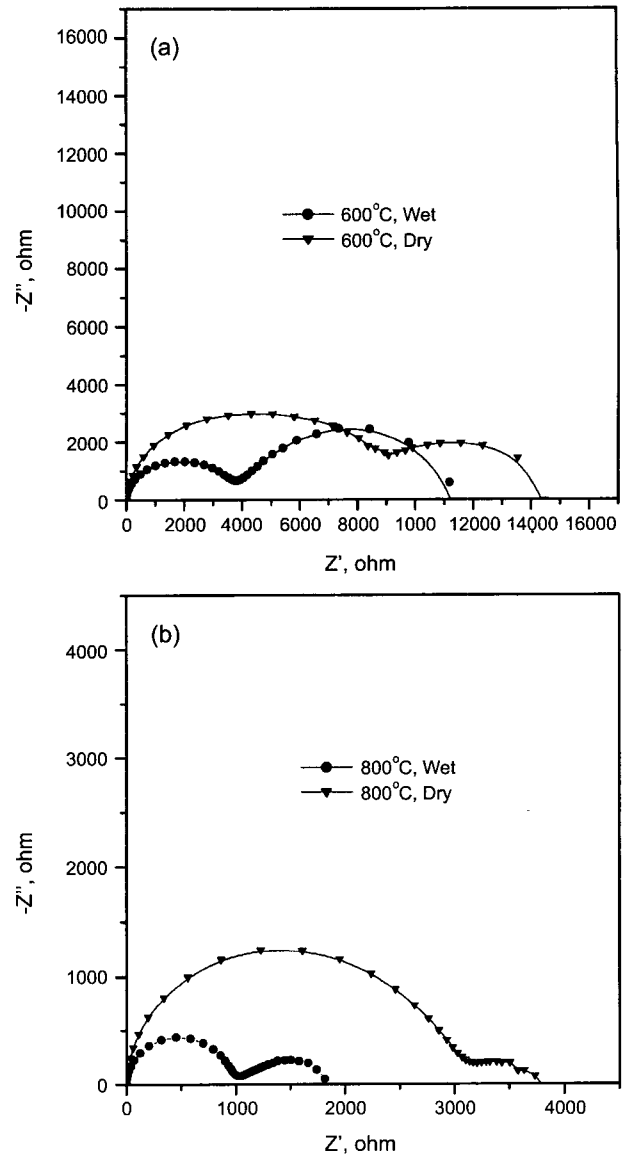


Fig. 1. Impedance plots for $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ with Pt paste in argon at (a) 600°C and (b) 800°C . In wet condition, $P_w = 0.0121$ atm.

700°C 이하 저온의 수증기 분위기에서도 입계효과가 나타났다. Fig. 2(a), (b)에는 각각 750°C 와 650°C 에서 얻은 impedance plot을 나타내었다: 750°C 에서는 입계에 의한 호가 거의 분리되지 않을 정도로 작게 나타나고 있는 반면 650°C 에서는 첫 번째의 전해질에 의한 호를 두 개의 호로 나누었을 때 원점에서 가까운 순서대로 각각 결정내부 저항과 입계저항을 나타내며, 이 두 저항 값이 서로 비교될 만한 크기로 나타나고 있음을 알 수 있다.

Fig. 3에 수소와 아르곤 분위기에서 수증기분압에 따른 전기전도도의 변화를 나타내었다. 전기전도도는 $P_w^{1/2}$ 에

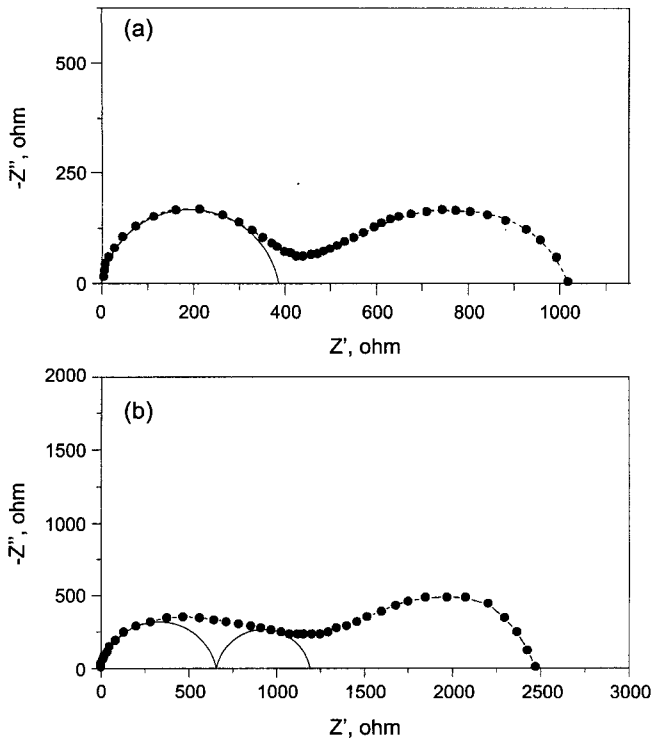
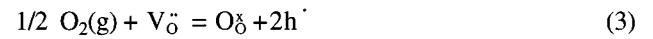
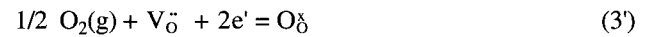


Fig. 2. Impedance plots for SrZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} with Ag paste in wet argon at (a) 750°C and (b) 650°C. P_w = 0.0158 atm.

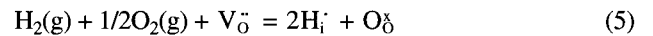
결합들은 Krger-vink notation으로 나타내고, 대괄호는 결합들의 농도를 나타낸다. 수증기분압이 증가하면 프로톤 농도는 증가하고 산소이온공공의 농도변화가 거의 없을 경우 프로톤 농도는 P_w^{1/2}에 의존해서 증가하게 됨을 알 수 있으며 고온프로톤전도체에 대한 여러 연구들¹³⁻¹⁶에서 이러한 수증기분압 의존성이 보고된 바가 있다. Hempelmann¹⁶ 등은 Yb 도핑된 SrZrO₃에서 수증기분압 1기압 범위까지 프로톤의 농도가 P_w^{1/2}에 대하여 직선적인 변화를 관찰한 바 있다. 한편 반응(1)은 아래와 같이 여러 단계의 부분 반응으로 나누어 생각할 수 있다.



반응(3)과 (4)를 합하여



다시 반응(2)와 (3')를 합하면



반응(1)과 반응(5)는 같은 반응이 되며 수증기에 의한 프로톤화반응(protonation)은 수증기에 의한 산화물의 산화반응으로 볼 수가 있다. 도핑에 의하여 산소이온공공의 농도가 높은 산소이온전도체에서 산소이온공공의 농도가 산소분압의 변화에 대하여 일정하다는 가정은 일반적으로 인정되고 있다.¹⁷ 프로톤전도체에서도 산소이온공공의 농도는 가스 분위기의 변화에 대하여 일정한 값을 갖는다고 가정할 수 있을 것이다. 그런데 Krug 등¹⁸은 Ba₃(Ca_{1.18}Nb_{1.82})O_{9.8}에 대한 수증기분압에 따른 프로톤농도 측정에 의하면 400°C 이하의 저온에서는 [H_i[·]] vs. P_w^{1/2} 그림에서 직선적 증가가 아니고 어떤 값에 수렴하는 증가를 보여 주고 있음을 관찰하였다. 또한 SrZr_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-δ}에서도 600°C 이하의 온도에서는 수렴하는 증가를 보였다.¹⁹ 이것은 저온에서 산소이온공공의 농도가 수증기분압에 의존도가 크다는 것을 의미한다. 반응(2)와 (3')에 대한 온도변화에 따른 표준 자유에너지의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 반응(2)에 의한 수소의 용해는 반응(3')에 의하여 추진력 (그림에서 -ΔG_{hyd})을 얻게 되며 그 결과 수증기 형태로 용해되는 것이 수소만의 용해보다 에너지면에서 유리함을 알 수가 있다. 저온으로 갈수록 반응엔탈피가 자유에너지를 지배하게 되며 프로톤화에 대한 추진력이 커지게 된다. 따라서 저온에서는 수증기의 용해도가

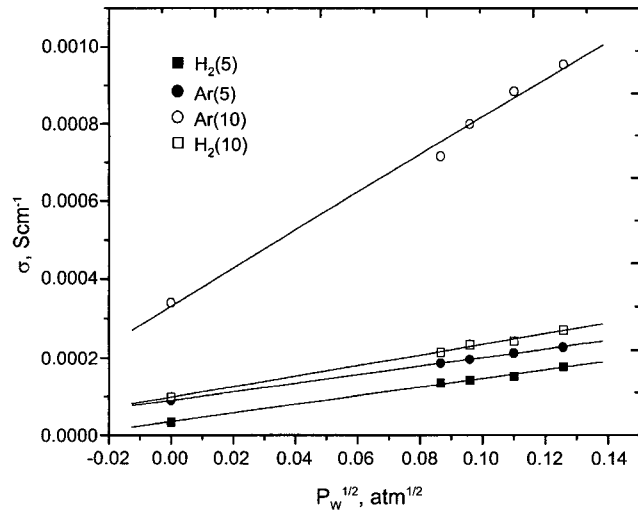


Fig. 3. Total conductivity (σ) versus P_w^{1/2}. Dopant contents are shown in the parentheses.

대하여 직선적 증가를 보여주고 있다. 물분자가 산소이온공공 속으로 침투하여 프로톤을 생성하는 반응과 이 반응에 대한 질량작용의 법칙을 각각 식으로 나타내면



$$K_1 = [H_i^{\cdot}]^2 / P_w [V_{\ddot{O}}] \quad (1')$$

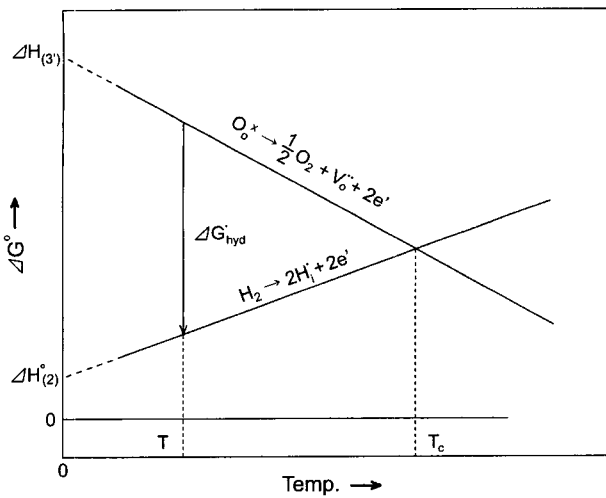
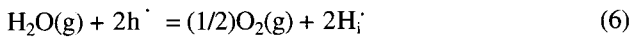


Fig. 4. Schematic diagram for free energy change against temperature for the reactions (2) and (3) in the text.

커서 산소이온공공의 농도가 수증기분압의 함수가 될 것임을 예측할 수가 있다.

한편 결정 내의 프로톤 생성은 반응(1)과 더불어 분위기 중의 수증기가 산소이온공공과 직접 반응하지 않고 전자 결합인 정공과 반응함으로써도 가능하다. 즉



그러나 반응(3)과 (6)에 대한 질량작용의 법칙으로부터 반응(6) 또한 산소이온공공의 농도가 일정하게 유지되어야만 $[\text{H}^\cdot]$ vs. $P_{\text{W}}^{1/2}$ 의 관계가 직선적일 것이 예견된다. 만일 고온의 산소분위기에서 반응(6)이 주도적 프로톤화 반응이 되면 정공이 프로톤으로 대체되어 프로톤전도도는 증가하나 전체전기전도도는 감소가 예상된다. 그런데 Fig. 2에서 전기전도도는 증가를 보이므로 반응(6)이 주된 프로톤 생성반응으로 볼 수는 없다. 여기서 알 수 있는 것은 일반적으로 thermogravimetry에 의하여 건조상태로부터 수증기분압을 증가시키면서 프로톤의 농도를 측정^{18,19)}하는 것은 반응(1)에 의해 수증기가 결정 속으로 용해된다고 가정할 때만 유효한 방법이 되며, 이러한 방법에 의해서 프로톤의 농도의 측정은 저온에 국한되어 사용되는 것이 타당할 것이다. 결론적으로 siver's law형 수증기의 결정 속 용해²⁰⁾ 즉 프로톤 농도의 $P_{\text{W}}^{1/2}$ 에 직선적 의존관계는 반응(3)의 추진력이 약한 고온에서 보다 엄격하게 지켜질 것이 예상되며 본 실험에서 800°C에서 주어진 정도의 수증기분압 범위에서는 이 관계가 잘 지켜지고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 3에서 수증기분압과 함께 전기전도도가 증가하는 것은 프로톤전도도의 증가가 주도하고 있는 결과이다. 10% 도핑의 경우 아르곤 분위기에서 수소 분위기에서 보

다 더 큰 기울기로 증가하는 것을 알 수 있는데 이것은 이론적 예측과는 상반되는 결과이다. 반응(1)이 반응(6)에 비해 주도적인 상황에서 산소분압이 높은 아르곤 분위기에서 반응(6)에 의한 전기전도도의 감소 효과가 커서 전체적인 전기전도도의 수증기분압에 대한 증가 기울기는 작아질 것이 예견되기 때문이다. 같은 조성과 동일한 공정으로 제조된 시편에 대하여 Pt paste와 Ag paste의 두 가지 전극물질을 사용해서 각각 impedance plot을 얻었지만 특히 수소분위기에서 전해질과 전극에 의한 호의 중첩으로 저항값의 분리에 오차가 개입될 가능성이 있었으며 이에 대해서는 정확한 결론을 얻지 못했다. 따라서 10% 도핑한 경우에 대한 산소분압에 따른 프로톤전도도의 증가는 추가적인 연구가 필요한 것으로 판단된다. 참고로 5% 도핑의 경우는 산소분압이 커질수록 전기전도도 vs. $P_{\text{W}}^{1/2}$ plot의 기울기가 작아져 이론적인 예측과 일치되는 결과를 나타내는 것을 발표한 바 있다.¹³⁾

Fig. 5에 5% 도핑한 경우 수소와 아르곤 분위기에서의 측정결과를 arrhenius plot의 형태로 비교하였다. 700°C 이하의 온도에서는 같은 수증기분압을 유지할 경우 수소분위기에서 아르곤 분위기에서 보다 높은 전기전도도를 나타내는 것을 알 수 있다. 건조상태에서도 600°C 이하의 온도에서는 수소분위기에서 아르곤의 경우보다 더 높은 전기전도도가 나타나게 될 것이 그림으로부터 예측된다. Bohn 등¹²⁾의 $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ 에 대한 연구에서도 저온으로 갈수록 수소분위기에서의 전기전도도가 아르곤 분위기에 비해서 더 큰 차이로 크게 나타나는 것이 확인되고 있다. 수소분위기에서는 산소분압이 낮아 반응(3)에 의한 평형

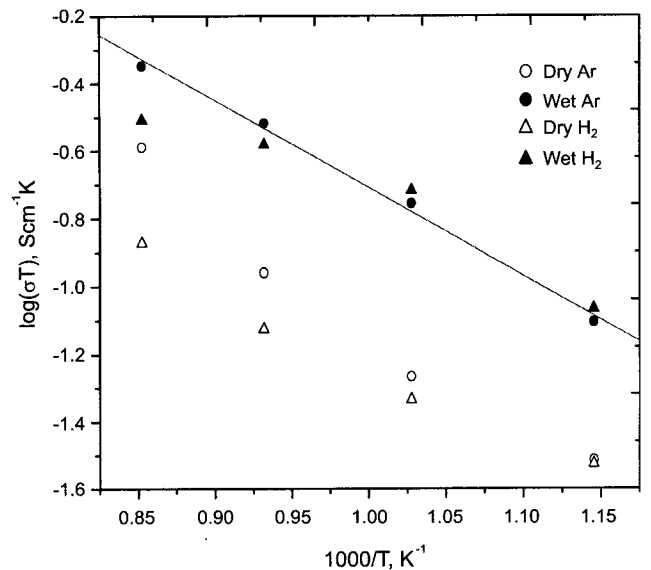


Fig. 5. Temperature dependence of total conductivity for $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3.6}$ in argon and hydrogen. In wet condition $P_{\text{W}} = 0.0092$ atm.

이 왼쪽으로 치우칠 뿐만 아니라 만일 반응(2)가 반응(3)에 의하여 영향을 받는다면 프로톤의 농도는 수증기분압의 함수가 되어야 한다. 수증기 분압이 같은 조건이므로 남은 가능성은 수소의 단독적 용해 즉 반응(2)에 의한 프로톤의 생성이다. 여기서 반응(2)에 대한 보다 자세한 열역학적 고찰이 필요하다. 평형상태에서 수소의 화학포텐셜은 결정 내에서나 가스 중에서도 같아야 한다. 따라서

$$\mu_{H_2}^{gas} = \mu_{H_2}^{crystal} \quad (7)$$

수소의 결정내 이온평형 즉 반응(2)를 고려하면 프로톤의 결정내 화학포텐셜은

$$\mu_{H_i}^{crystal} = (1/2)[\mu_{H_2}^{gas} - 2\mu_{e^-}^{crystal}] \quad (8)$$

여기서 식(8)은 결정내의 수소의 용해도는 전자의 화학포텐셜 즉 열역학적 활동도에 의존함을 말하고 있다. 프로톤을 산화물 결정내의 donor 불순물로 보고^{21,22} 반도체에서의 불순물의 용해도²³와 유사한 현상으로 설명할 수 있다. Harvey²⁴에 의하면 반도체에 있어서 불순물의 이온화반응(여기서는 반응(2)에 대한 해당)에서 평형상수를 농도를 사용하여 나타낸 경우와 유효농도 즉 열역학적 활동도(activity)를 사용해서 나타낸 경우를 비교하면 후자가 10³~10⁴ 배의 크기만큼 작은 값을 나타낸다고 한다. 이것은 전하를 띤 입자의 상호인력에 의하여 활동도가 이상 용액에서 음의 방향으로 심하게 벗어남을 의미하는 것이다. 이온결합의 결정에서 전자들의 polaron 형성에 의한 전자의 trapping은 희귀한 현상이 아니다: 도핑된 CeO₂나 ZrO₂ 같은 산소이온전도체에서 전자의 small polaron의 형성으로 이들 물질의 낮은 전자전도성을 설명하고 있다.^{25,26} 또 He 등⁴)은 cerate계 페로브스카이트 프로톤전도체에서의 전자의 낮은 mobility를 small polaron의 생성에 의한 것으로 보았다. 한편 최근 cerate계 페로브스카이트구조 산화물들의 경우 수소 분위기에서 프로톤전도도가 주도하는 것을 의미하는 실험결과들이 보고되고 있다.^{8,9} 이러한 사실은 반응(2)에 의해 생성된 전자들의 낮은 이동도를 의미하는 것으로 이들 전자의 거동을 자유전자 또는 large polaron의 그것으로 보기는 어렵다. 전자의 trapping은 전자의 이동도를 감소시킬 뿐 아니라 전자의 화학포텐셜을 감소시켜 반응(2)에 의한 수소의 용해도를 증가시키며 그 결과 SrCeO₃ 같은 프로톤전도성 산화물들이 수소 분위기에서 프로톤전도도가 주도적일 수 있는 근거가 된다고 볼 수가 있다. CeO₂계에서는 Ce³⁺와 Ce⁴⁺ 이온간의 hopping으로 전자의 이동이 일어나며, Ce³⁺의 이온화 에너지 만큼의 크기로 전자의 고착화(localization)가 예상된다.²⁷ ZrO₂계에서는 가변성 산화상태를 가진 양이온이 없기 때문에 외부로부터 유입된 전자들이 이온의 전자구

름 속으로 들어가지 못하고 산소이온공공에 trap되어 small polaron을 형성하며 V_δ V₀ V₀ 간의 hopping으로 전자의 이동을 생각할 수 있다. (수소분위기에서 수소가 H⁻(hydride) 이온 형태로 전하를 운반할 가능성이 Norby 등²⁸)에 의하여 제기된 바가 있는데 이는 수소분위기에서 전자에 의하여 전하를 띤 산소이온공공이 프로톤과 결합하여 V_δ + H_i⁻ = H₀⁻의 반응으로 생성되는 것으로 볼 수가 있다.) 그러나 ZrO₂계 페로브스카이트에서 산소이온공공을 통한 전자의 trapping은 상대적으로 shallow trap이 되어 ZrO₂계에서의 수소 용해도는 CeO₂계에 비해 작게 나타내는 것을 설명할 수 있다. 여기서 반도체의 불순물의 이온화반응에서 불순물의 농도가 커질수록 이온화에너지가 감소함을 여러 논문들²⁴)에서 보고하고 있는 점이 흥미롭다. 적어도 엔탈피면에서는 수소의 용해가 진행될수록 용해의 추진력은 더 커진다는 것이다.

한편 물의 평형반응 H₂O = H₂ + (1/2)O₂으로부터 식(8)은

$$\mu_{H_i}^{crystal} = (1/2)[\mu_{H_2O}^{gas} - (1/2)\mu_{O_2}^{gas} - 2\mu_{e^-}^{crystal}] \quad (9)$$

반응(3)과 (9)로 부터

$$\mu_{H_i}^{crystal} = (1/2)[\mu_{H_2O}^{gas} - \mu_{O_2} + \mu_{V_0}^{crystal}] \quad (10)$$

같은 수증기분압의 경우에 수소분압이 높을수록 정규 위치의 산소의 화학포텐셜(μ_{O₂})은 낮아지고 산소이온공공의 화학포텐셜(μ_{V₀})이 커지므로 프로톤의 용해도는 더 커지게 될 것이다. 전자가 trap되어 열역학적 활동도가 감소되면 반응 V_δ = V₀ + 2e⁻에서 V₀의 유효농도 즉 화학포텐셜의 증가를 초래하고, 그 결과 식(10)에 의하여 프로톤의 농도를 증가시키게 될 것이 예상된다. 그런데 산소이온공공의 화학포텐셜 변화가 크지 않은 조건에서 프로톤 농도는 수증기분압의 함수로만 나타내게 될 것이며 이에 대해서는 이론적¹⁰)으로나 실험적⁶)으로 확인된 바가 있다.

Fig. 5에서 아르곤 분위기, 600~900°C의 온도범위에서 전기전도도는 50 kJ/mol의 활성화에너지를 나타내었다. 700°C 이하의 수소 분위기에서는 거의 유사한 56.8 kJ/mol을 보였다. Y₂O₃가 도핑된 SrZrO₃에 대한 연구에서 프로톤전도도가 주도되는 것으로 예상되는 조건 즉 수증기를 함유한 아르곤 분위기에서 Schober 등⁵)은 54.0 kJ, 또는 Muller 등³)은 450°C 이하에서는 57.9 kJ/mol, 450~740°C의 온도범위에서는 51.1 kJ/mol의 활성화에너지를 보고하였다. 이와 같이 700°C 이하의 저온에서 분위기에 관계없이 여러 연구들에서 비슷한 크기의 활성화에너지를 얻은 것은 반응속도론적 이유로 프로톤의 농도가 분위기와 평형을 이루지 못하고 거의 일정한 값으로 유지되는 동결(frozen-in)현상³)에 기인되는 것으로 보인다. 저온에서는 시편의 준비과정에서 공정 상의 사소한 차이가 전기전도

도에 상당한 변화를 주는 사실이나, 600°C의 아르곤 분위기에서 Ag 페이스트를 사용했을 때 건조상태에서 수증기를 첨가했을 때 전기전도도의 증가가 나타나지 않은 사실 등 프로톤농도가 가스분위기와 평형을 이루고 있다고 보기 힘든 경우들이 관찰되었다. 따라서 700°C 이하의 저온에서는 온도에 따른 프로톤의 농도에 큰 변화가 없는 것으로 볼 수가 있어³⁾ 프로톤의 이동에 의한 활성화에너지값을 얻을 수 있는 조건이 형성되는 것으로 보인다. 700°C 이상에서 수소분위기에서 낮은 전기전도도의 증가를 보이는 것은 프로톤이 추출되고 산소이온공공이 생성되는데 기인되는 것으로 보인다. 아르곤 분위기에서는 저온에서의 값이 연장되어 직선으로 나타나고 있다. 이것은 온도 상승에 따른 프로톤 손실에 의한 전기전도도 감소가 반응(6)의 역반응에 의하여 생성되는 정공에 의한 전기전도도에 의하여 상쇄되어 나타나는 현상으로 보는 것이 타당할 것이다. 따라서 Fig. 5에서 보는 바와 같이 고온에서 프로톤전도체의 전기전도도에 대한 활성화에너지는 분위기 중의 산소분압의 함수가 된다. 또 Fig. 5에서 건조 분위기에서 전기전도도는 온도 상승과 함께 기울기가 커지고 있음을 알 수가 있다. 온도 상승에 따라 프로톤 → 정공 (→ 산소이온공공)으로 주된 전도매체가 변하는 과정에서 전기전도도의 활성화에너지의 크기는 전도매체의 이동에 의한 것이 아니라 농도에 변화에 더 크게 영향을 받을 것이다. 따라서 전기전도도의 온도의존성이 분위기의 산소나 수증기분압에 따라 다르게 나타나는 것은 예견되는 결과이다. Slade 등²⁹⁾은 프로톤전도체인 Yb 또는 Y를 도핑한 BaZrO₃의 경우 600~950°C의 수증기를 함유한 질소분위기에서 각각 78, 96 kJ/mol의 활성화에너지를 얻었는데 프로톤전도체에서 종종 이렇게 큰 활성화에너지값이 보고되는 것도 같은 이유로 설명될 수 있다. 600~800°C 온도 범위에서 건조 수소의 경우 활성화에너지는 49.5 kJ/mol로 프로톤전도도의 그것과 거의 일치하는 값이다. 그러나 이러한 활성화에너지의 크기만으로 주 전도매체를 프로톤으로 추정하는 데는 다소 무리가 있다. 700°C 이하의 저온에서는 프로톤의 동결에 의한 프로톤 전도도가 상당부분 기여할 것으로 추정되기 때문이다. Hempelmann 등¹⁶⁾은 프로톤은 두 가지 에너지 상태로 존재한다고 보고하였으며 보다 안정상태의 프로톤은 저온에서는 건조상태에서도 결정내에 잔존하고 있는 것으로 볼 수가 있다.

10% 도핑한 경우에는 입계저항이 크게 나타나 Fig. 6에는 10% 도핑한 경우 아르곤 분위기에서 시편 전체의 전기전도도 σ_B 와 결정립 내부 전기전도도 σ_{gr} 를 구분하여 Arrhenius plot으로 나타내었다. σ_{gr} 는 측정 온도범위인 600~900°C에서 활성화에너지 50 kJ/mol의 크기로 직선적으로 나타나 5% 도핑한 경우와 같은 값을 보였다. 반면 전체 전기전도도는 700°C에서 아래쪽으로 꺾이는 것을 볼

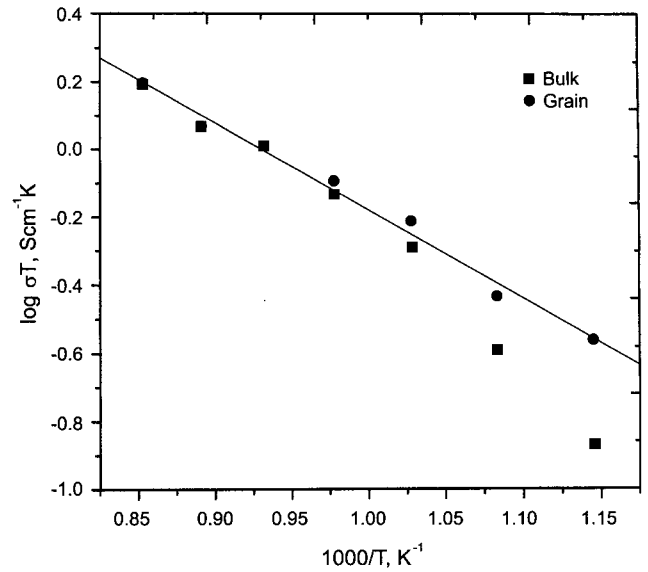


Fig. 6. Temperature dependence of bulk and grain interior conductivity for SrZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3.6} in argon with P_w = 0.0158 atm.

수 있는데 프로톤전도도의 입계효과에 기인됨을 Fig. 2에서 쉽게 확인할 수 있다. 또 Fig. 6은 프로톤의 입계 전도도가 큰 활성화에너지를 가진다는 사실을 잘 보여주고 있다.

4. 결 론

가스 분위기 중의 수소의 산화물 결정 속으로의 용해 반응은 산소가 공존할 때 강한 추진력을 가지게 되어 수증기형태로 용해되는 것이 에너지 면에서 유리함을 열역학적으로 설명할 수 있었으며, 본 연구에서 토의된 사항을 아래와 같이 요약하였다.

1. 가스 중의 산소분압에 관계없이 전기전도도는 800°C에서 수증기분압 P_w^{1/2}에 대하여 직선적 증가를 보였다. 이러한 관계는 프로톤화 반응이 고온에서는 반응의 추진력이 약하기 때문에 산소이온공공의 농도가 수증기분압의 아주 약한 함수라는데 기인되는 것으로 해석되었다.
2. 저온의 수소분위기에서는 수소의 용해반응 즉 반응(2)만으로 프로톤을 형성함을 알 수 있었다. 반응 생성물인 전자가 산소이온공공에 의해 trapping 되어 small polaron을 생성함으로써 열역학적 활동도가 낮아져서 반응이 추진력을 얻게 될 뿐만 아니라 전자의 이동도가 낮아져 전자전도도가 억제되어 전기전도가 프로톤에 의하여 주도되는 것으로 설명하였다.
3. 도펀트 첨가량에 관계없이 600~900°C 온도범위의 아르곤 분위기에서 전기전도도는 50 kJ/mol의 활성화에너지를 나타내었다. 이것은 보고되고 있는 (프로톤이 동결된 상태의) 프로톤전도도의 활성화에너지와 유사한 값으로

900°C의 고온까지 이러한 활성화에너지를 보이는 것은 온도 상승에 따른 프로톤전도도의 감소가 정공에 의한 전기전도도에 의하여 상쇄되어 나타나는 현상으로 보았다.

4. 프로톤전도의 입계 저항은 도펀트량이 10% 일 때 특히 700°C 이하의 저온에서 현저하게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 2001학년도 홍익대학교 교내연구비에 의하여 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

REFERENCES

1. J. A. Labrincha, J. R. Frade and F. M. B. Marques, "Defect Structure of SrZrO₃," *Solid State Ionics*, **61** 71-5 (1993).
2. T. He and P. Ehrhart, "An Optical In-situ Study of BaCeO₃ at High Temperatures," *Solid State Ionics*, **86-88** 633-38 (1996).
3. J. Muller, K. D. Kreuer, J. Maier, S. Matsuo and M. Ishigame, "A Conductivity and Thermal Gravimetric Analysis of a Y-doped SrZrO₃ Single Crystal," *Solid State Ionics*, **97** 421-27 (1997).
4. T. He, K. D. Kreuer, Y. M. Baikov and J. Maier, "Impedance Spectroscopic Study of Thermodynamics and Kinetics of a Gd-doped BaCeO₃ Single Crystal," *Solid State Ionics*, **95** 301-08 (1997).
5. T. Schober, "Water Vapor Solubility and Impedance of the High Temperature Proton Conductor SrZr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}," *Solid State Ionics*, **145** 319-24 (2001).
6. I. Kosacki, J. G. M. Becht, R. van Landschoot and J. Schoonman, "Electrical Properties of SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O₃ in Hydrogen Containing Atmospheres," *Solid State Ionics*, **59** 287-96 (1993).
7. U. Reichel, R. R. Arons and W. Schilling, "Investigation of N-type Electronic Defects in the Protonic Conductor SrCe_{1-x}Y_xO_{3-δ}," *Solid State Ionics*, **86-88** 639-45 (1996).
8. E. O. Ahlgren, "Thermoelectric power of SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-δ}," *Solid State Ionics*, **97** 489-95 (1997).
9. R. J. Phillips, N. Bonanos, F. W. Poulsen and E. O. Ahlgren, "Structural and Electrical Characterization of SrCe_{1-x}Y_xO₃," *Solid State Ionics*, **125** 389-95 (1999).
10. H. D. Baek, "Electrical Conduction of HTPCs in Hydrogen Atmosphere," *Hong-ik Faculty J.*, **7** 241-49 (2000).
11. K. D. Kreuer, "Aspects on the Formation and Mobility of Protonic Charge Carriers and the Stability of Perovskite-type Oxides," *Solid State Ionics*, **125** 285-302 (1999).
12. H. G. Bohn and T. Schober, "Electrical Conductivity of the High-temperature Proton Conductor BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [4] 768-72 (2000).
13. H. D. Baek and P. H. Lee, "Electrical Conduction in Y-doped SrZrO₃-metal Electrode System," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [4] 367-76 (2002).
14. N. Kurita, N. Fukatsu, K. Ito and T. Ohashi, "Protonic Conduction Domain of Indium-doped Calcium Zirconate," *J. Electrochem. Soc.*, **142** [5] 1552-59 (1995).
15. H. D. Baek and J. H. Noh, "Electrical Conduction in SrZr_{0.95}Y_{0.05}O_{2.975} Ceramics," *Kor. J. Ceram.*, **5** [3] 288-95 (1999).
16. R. Hempelmann, J. Eschenbaum, M. Altmayer and B. Groß, "Pressure/Composition Isotherms of Proton Conducting SrYb_{0.05}Zr_{0.95}O_{2.975}/H₂O by Means of Nuclear Resonance Reaction Analysis," *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **101** [7] 985-93 (1997).
17. R. A. De Souza, G. Gibson and J. A. Kilner, "Oxygen Diffusion in a Acceptor-doped SrCeO₃ and CaZrO₃," pp. 95-102 in *British Ceramic Proceedings*, No. 56, Ceramic Oxygen Ion Conductors and their Technical Applications, Ed. by B. C. H. Steele, Institute of Materials, London, 1996.
18. F. Krug and T. Schober, "The High-temperature Proton Conductor Ba₃(Ca_{1.18}Nb_{1.82})O_{9.8}: Thermogravimetry of the Water Uptake," *Solid State Ionics*, **92** 297-302 (1996).
19. F. Krug and T. Schober, "The High-temperature Proton Conductor Strontium Zirconate: Thermogravimetry of the Water Uptake," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [3] 794-96 (1997).
20. R. Waser, "Solubility of Hydrogen Defects in Doped and Undoped BaTiO₃," *J. Am Ceram. Soc.*, **71** [1] 58-63 (1988).
21. D. G. Thomas and J. J. Lander, "Hydrogen as a Donor in Zinc Oxide," *J. Chem. Phys.*, **25** [6] 1136-42 (1956).
22. M. Yoshino, K. Nakatsuka, H. Yukawa and M. Morinaga, "Electronic Structures of Hydrogen and Acceptor Ions in Perovskite-type Oxide, SrZrO₃," *Solid State Ionics*, **116** 89-98 (1999).
23. R. A. Swalin, *Thermodynamics of Solids* 2nd Ed., A Wiley-Interscience Publication, 290-316 (1972).
24. W. W. Harvey, "Description of Impurity Ionization in Semiconductors by Chemical Thermodynamics," *Phys. Rev.*, **123** [5] 1666-73 (1961).
25. W. Weppner, "Electrochemical Transient Investigations of the Diffusion and Concentration of Electrons in Ytria Stabilized Zirconia-solid Electrolytes," *Z. Naturforsch.*, **31a** 1336-43 (1976).
26. H. L. Tuller and A. S. Nowick, "Small Polaron Electron Transport in Reduced CeO₂ Single Crystals," *J. Phys. Chem. Solids*, **38** 859-67 (1977).
27. X. Qi and Y. S. Lin, "Electrical Conducting Properties of Proton-conducting Terbium-doped Strontium Cerate Membrane," *Solid State Ionics*, **120** 85-93 (1999).
28. S. Steinsvik, Y. Larring and T. Norby, "Hydrogen Ion Conduction in Iron-substituted Strontium Titanate, SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-x/2} (0 ≤ x ≤ 0.8)," *Solid State Ionics*, **143** 103-16 (2001).
29. R. C. T. Slade, S. D. Flint and N. Singh, "Investigation of Protonic Conduction in Yb- and Y-doped Barium Zirconates," *Solid State Ionics*, **82** 135-41 (1995).