

Y₂O₃가 도핑된 SrZrO₃- 금속전극계의 전기전도 특성

백현덕[†] · 이풍헌

홍익대학교 재료공학부

(2002년 1월 8일 접수; 2002년 3월 22일 승인)

Electrical Conduction in Y₂O₃-doped SrZrO₃-metal Electrode System

Hyun-Deok Baek[†] and Poong-Hun Lee

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

(Received January 8, 2002; Accepted March 22, 2002)

초 록

SrZr_{1-x}Y_xO_{3-δ}(x=0.05, 0.10)-금속전극 계에서 임피던스법과 d.c.법으로 전기전도도를 측정함으로써 고체전해질 및 전극전도도를 고찰하였다. 고체전해질과 anode를 통한 전기전도도는 P_w^{1/2}(P_w는 수증기분압)에 의존하여 증가함을 보였다. Cathode 전도도는 P_{O₂}^{1/4}에 비례함을 보였으며, 수증기분압 증가와 함께 감소하여 고체전해질내의 전자 결합의 농도와 함께 증가하는 것을 알 수 있었다. 수소분위기에서는 수증기의 첨가가 anode와 cathode 두 방향의 전극반응 속도 모두를 촉진하였다. 도펀트 첨가량이 5%에서 10%로 증가될 때 anode와 고체전해질의 전기전도도가 3배 이상 크게 증가하여 유효 산소이온공공의 농도가 급격히 증가함을 알 수 있었다. Pt와 Ag전극을 통한 cathode 전도도의 활성화에너지가 거의 같은 값을 나타냈으며 이는 cathode반응의 속도가 금속전극이 아니라 고체전해질표면에서 일어나는 반응에 의하여 결정되는 것으로 해석되었다.

ABSTRACT

Electrical conduction in SrZr_{1-x}Y_xO_{3-δ}(x= 0.05, 0.10)-metal electrode system was investigated by impedance spectroscopy and two-probe d.c. conductivity measurement. Electrode conductivity in anodic direction varies with P_w^{1/2} and that in cathodic direction with P_{O₂}^{1/4} in oxidizing atmosphere. In hydrogen atmosphere, the addition of water vapor increased the electrode conductivity both in anodic and cathodic direction. Increasing dopant concentration from 5 to 10% showed a more than four times increase in anodic conduction as well as bulk conduction of the solid electrolyte. This observation implies that unfilled oxygen vacancy concentration increases rapidly as the dopant content increases in humid atmosphere. The activation energy of cathodic conduction in Pt and Ag electrode was nearly same below 800°C, which means the rate of cathodic reaction is determined by the reaction in the electrolyte surface rather than on the metal electrodes.

Key words : SrZrO₃, Impedance spectroscopy, Electrode resistance, Water vapor pressure

1. 서 론

SrZrO₃나 BaCeO₃와 같은 페로브스카이트 구조의 고체 전해질은 500~950°C 범위의 수증기분위기 하에서 프로톤전도도를 나타내는 것으로 알려져 왔다.¹⁾ 산화물의 구조식 A²⁺B⁴⁺O₃(A; 알칼리 토금속, B; Zr 또는 Ce)에서 B 자리를 B 이온보다 낮은 원자가의 알칼리 토금속류나 희토류의 양이온으로 치환하게 되면 음이온 격자에 산소이온공공이 형성되어 산소이온에 의한 전기전도를 갖게 된다. 이 산화물들이 수증기분위기에 노출되면 물 분자가 결정 속으로 용해된다. 즉 물분자 중의 산소는 결정 속의 산소이온공공을 메우게 되고 수소는 침입형의 결합인 프

로톤(H⁺)을 생성하게 되어 고온에서 프로톤전도성을 띠게 된다. 이러한 고온프로톤전도체들은 고체연료전지(SOFC), 센서, 수소펌프 등의 전기화학적 응용이 가능하여 최근에 활발한 연구가 진행되어 왔다. 그런데 지금까지의 고온프로톤전도체에 관한 연구는 주로 전기전도성 결합들의 열역학적 평형농도, 물질의 안정성, 전기적 특성 등 전해질 자체에 관하여 초점이 맞추어졌다.¹⁻⁶⁾ 전해질 저항은 박막을 사용하면 저항을 줄일 수 있는 공정상의 방법이 있지만 전극저항은 활성화에너지가 커서 저온에서 높은 저항을 나타내는 경향이 있다. 고체연료전지를 600~800°C의 온도 범위에서 운전가능한 기술을 개발하는 것이 기술적 과제가 되고 있음을 고려하면 전극저항에 관한 연구는 실용화를 위해 중요한 과제가 된다. 산소이온전도체의 경우 연구의 역사가 길어 전극반응에 대한 연구는 많

[†]Corresponding author : hdbae@wow.hongik.ac.kr

은 논문^{7,9)}들이 발표되고 있지만 프로톤전도체의 경우는 최근에 와서야 연구결과들¹⁰⁻¹³⁾이 발표되기 시작하였다.

Kek와 Bonanos¹¹⁾는 수소 분위기에서 금속전극/SrCeO₃ 전해질 계에서 H/D 동위원소 효과를 관찰하였다. 전극의 분극(polarization)특성이 전극물질에 따라 결정되는 것으로 결론을 얻었고, 계속된 연구^{12,13)}에서 Ni, Ag, Au Pt 등 여러금속에 대하여 전극 반응의 수소분압의존성 및 활성화에너지 측정으로부터 전극반응의 반응기구는 전해질의 표면이 아니라 전극에 의하여 결정된다는 그들의 앞서 결론을 확인하였다. 한편 Nguyen 등⁹⁾은 산소이온전도체에서 전극저항에 대한 활성화에너지가 전극물질에 무관함을 관찰하였고 따라서 전극물질이 아니라 전해질(산화물) 표면에서의 반응속도에 의하여 전극반응의 속도가 결정된다고 주장하였다. S.P. Jiang 외에 몇 연구자들¹⁴⁻¹⁶⁾은 Ni/YSZ 전극계에서 수증기를 첨가하면 수소의 산화반응(anode 반응) 속도가 촉진된다고 보고하였으며, 이것은 수증기가 분해되어 생성된 산소의 역할에 기인되며 이에 대한 반응기구를 제안하였다.

본 연구에서는 고온프로톤전도체가 수증기에 의한 외성(extrinsic) 프로톤전도체임에도 불구하고 수증기 분압에 따른 전극저항의 변화에 대한 연구가 보고된 바가 없으므로 이에 대한 검토를 행하고자 한다. 또한 전극반응에 대한 전극물질의 종류, 가스 분위기, 도펀트의 첨가량 등의 영향을 관찰하며 이러한 정보들이 전극반응의 반응기구를 규명하는데 도움이 될 것으로 기대된다. SrZrO₃에 Y₂O₃를 도핑한 SrZr_{1-x}Y_xO_{3-δ}(x=0.05 또는 0.10)을 고체전해질로 하였고 전극물질은 은과 백금의 두 가지 금속에 대하여 검토하였으며 전기전도도 측정은 a.c. impedance 법과 d.c. 측정법을 사용하였다.

2. 실험방법

순도 99%의 SrCO₃와 99.9%의 ZrO₂ 및 Y₂O₃를 출발원료로 하여 고상반응법을 사용하여 SrZr_{1-x}Y_xO_{3-δ}(x=0.05, 0.10) 조성의 분말을 합성하였다. 원료들을 계산된 몰 비로 혼합하여 아세트산과 에탄올의 비가 1:1인 혼합액과 지르코니아볼을 함께 5시간 동안 밀링한 후 건조하여 마노유발로 분쇄하였다. 이 분말을 325 mesh의 체에 통과시킨 다음 1200°C의 온도에서 10시간 동안 하소하였다. 하소된 분말을 분쇄, 325 mesh 체로 통과시켜 295 MPa의 압력으로 직경 1 cm의 pellet으로 압축성형 하여 전기로에서 1600°C의 온도로 12시간 동안 유지시켜 소결체로 만들었다. 전기로의 승온 속도는 5°C/min로 하였다. 얻어진 소결체는 분말로 만들어 x-선 회절장치를 사용하여 상을 확인하였다.

소결 pellet에 대하여 Ag(또는 Pt) paste를 시편 양쪽면에 발라 900°C에서 2시간 동안 소성하여 전극으로 만들

었다. 전기전도도 측정은 모든 시편에 대하여 two probe, a.c. impedance 법과 d.c. 측정법을 병행하여 행하여졌으며 600~900°C의 온도범위에 대하여 50°C 간격으로 실시하였다. Impedance 측정은 Solatron 1255 FRA(Frequency Responce Analyzer)를 사용하였고 주파수 범위 1~10⁷ Hz, 진폭(amplitude) 0.08 볼트에서 행하였다. d.c. 전도도는 Scanning potentiostat를 사용하여 -0.1~+0.1 V의 전압범위에서 측정되었다. 측정은 네 가지의 기체 즉 산소, 공기, 고순도 아르곤, 수소에서 이루어졌으며, 참고문헌¹⁷⁾에서 사용한 것과 같은 장치를 사용하였다. 분위기 중의 수증기 분압은 건조제(CaSO₄와 P₂O₅)를 통과시킨 후 ±0.5°C로 제어되는 항온수욕조의 온도를 3, 6, 10, 14°C 온도로 유지시킴으로 각각 다른 수증기 분압(P_w) 0.0075, 0.0092, 0.0121 및 0.0158 기압을 얻을 수 있었다. 가스가 물 속에서 bubbling하는 동안 포화수증기압을 확실하게 얻기 위하여 수욕조 내에 직열로 연결된 3개의 플라스크로 통과하게 하였으며 수욕조 내에 두 곳에 온도계를 설치하여 평균온도를 수욕조의 온도로 취하였다. 거의 모든 실험 조건에서 2개의 시편을 동시에 만들어 다른 전극물질 Pt paste와 Ag paste를 적용함으로써 전극저항의 차이점 비교, 전해질 전기전도도값의 재현성 확인, 그리고 impedance plot에서 전극과 전해질에 기인된 부분의 확실한 구분 등이점이 있었다.

3. 결과 및 고찰

소결한 SrZr_{1-x}Y_xO_{3-δ}(x=0.05, 0.10) 분말의 X-선회절분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 참고문헌¹⁷⁾으로부터 단일상의 페로브스카이트구조를 확인할 수 있었으며 첨가된 Y₂O₃ 양에 따른 상변화는 관찰되지 않았다. P₂O₅를 통한 건조 가스 중의 잔여 수증기 농도는 3-5 Pa 정도로 보고되고 있어¹⁸⁾ 무시될 정도로 낮은 값으로 보았다.

3.1. a.c. 임피던스 및 d.c. 전도도 측정결과

처음 시료를 설치하여 로온이 측정온도에 도달한 후 10~15시간 정도 경과 후 일정한 임피던스값을 보였다. 다른 수증기분압으로 변화할 때는 5~8시간이 지나면 안정된 값을 나타내었다. 약 30분 간격으로 측정하여 2시간 이상 같은 값으로 유지될 경우 그 조건에서의 최종적인 값으로 취하였다. Impedance plot에 의해 측정된 저항값의 정확성을 확인하기 위하여 Fig. 2에 주어진 바와 같이 아는 값의 저항과 커패시터 소자로 모의회로를 만들어 a.c. 및 d.c. 측정법에 의해 측정된 저항값을 비교하였다: (a)에서는 모의회로에 대해서 (b)에서는 실제시료에 대한 측정결과를 나타내었다. 고주파 영역에서는 모의회로에 주어진 것과 일치된 저항값을 보였고 1 Hz에 이르는 저주파 영역에서는 -Z" 값이 음의 값을 나타내고 있음을 알 수

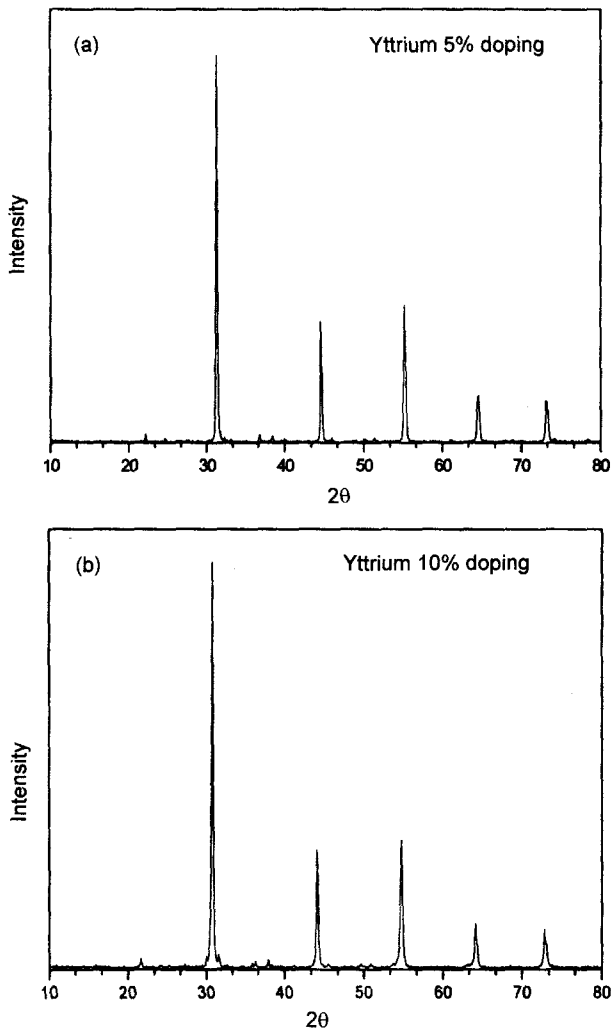


Fig. 1. Powder X-ray diffraction patterns: (a) SrZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3.8} (b) SrZr_{0.90}Y_{0.10}O_{3.8}.

있다. 이러한 inductive effect의 개입에도 불구하고 측정된 a.c. 저항값은 154.4 ohm, d.c. 측정값은 156.9 ohm으로 소자로 주어진 저항값 157 ohm과 각각 거의 일치된 값을 나타내고 있음을 알 수가 있다. 그러나 실제시료의 측정 (b)에서 a.c. 측정값이 486.8 ohm이고 d.c. 측정값은 687.8 ohm으로 큰 차이를 보이고 있다. 이것은 저주파영역에서 나타나는 inductive effect에 의한 방해로 인하여 전극저항을 나타내는 다른 한 개(또는 그 이상)의 호가 impedance plot에 나타나지 않음을 의미한다. 이에 대한 대안으로 two probe d.c. 측정법으로 시료자체와 전극을 합한 총 저항을 얻음으로써 가장 저주파 영역에서 나타나는 저항값은 d.c. 저항값과 a.c. 저항값의 차이로 계산하였다. 측정된 impedance plot의 모양은 측정분위기, 온도, 전극물질 등 조건에 따라 차이를 보였다. 650°C에서 10%-Y를 도핑한 경우 Pt와 Ag 페이스트를 바른 전극으로 수증기를 포함한 아르곤분위기에서 얻어진 impedance plot을 Fig. 3(a)에 나타

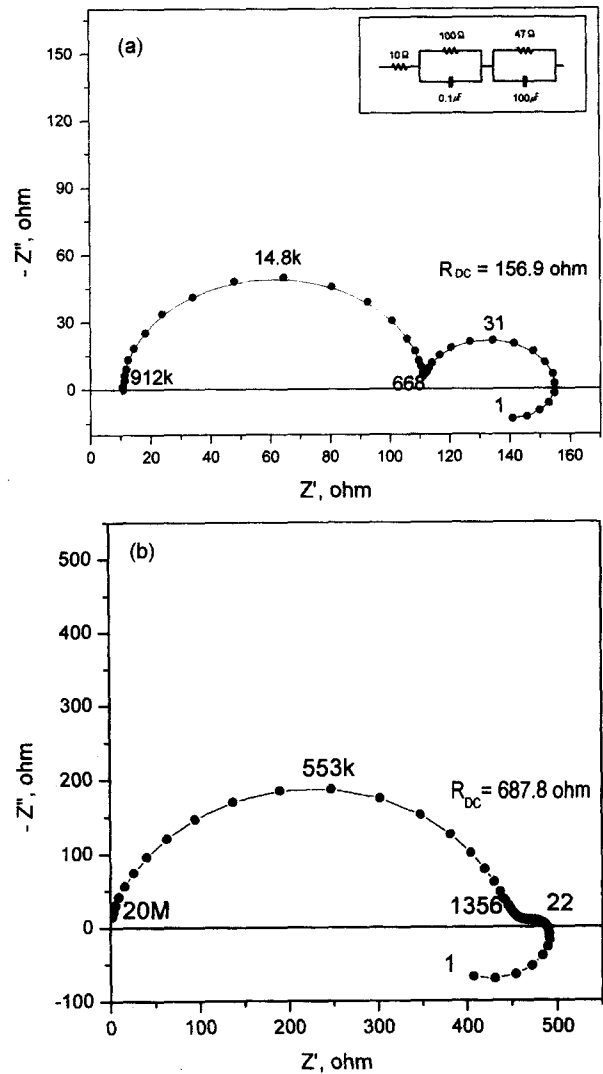


Fig. 2. Comparison of resistance values by a.c. impedance and d.c. measurement for (a) an artificial circuit, shown in the inset and (b) SrZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3.8} at 900°C in dry argon. The numbers in the figure represent the frequencies adopted in the impedance measurement.

내었다. 그림에서 크게 2개의 변형된 호로 나눌 수가 있었다. 첫 번째 호는 Ag나 Pt 전극에서 일치되게 나타나므로 전극물질에 영향을 받지 않는 전해질자체에 기인된 부분이고 두 번째 호는 전극물질에 따라 달리 나타나고 있어 전극의 전기적 성질을 나타내고 있음을 쉽게 알 수가 있다. impedance plot의 전해질부분의 저항을 R_B 전극저항을 R_C로 각각 나타내었다. 한편 Fig. 3(b)에서 R_D는 임피던스 측정에서 나타나지 않는 저주파 영역의 저항으로 d.c.와 a.c. 측정에 의한 저항값의 차이로부터 얻어진 값이다. R_D는 흔히 임피던스 측정에서 가장 저주파 영역에서 나타나며 전극반응에 참여하는 반응물이나 생성물의 흡착이나 확산과정에 기인되는^{13,19,20} Warburg impedance로

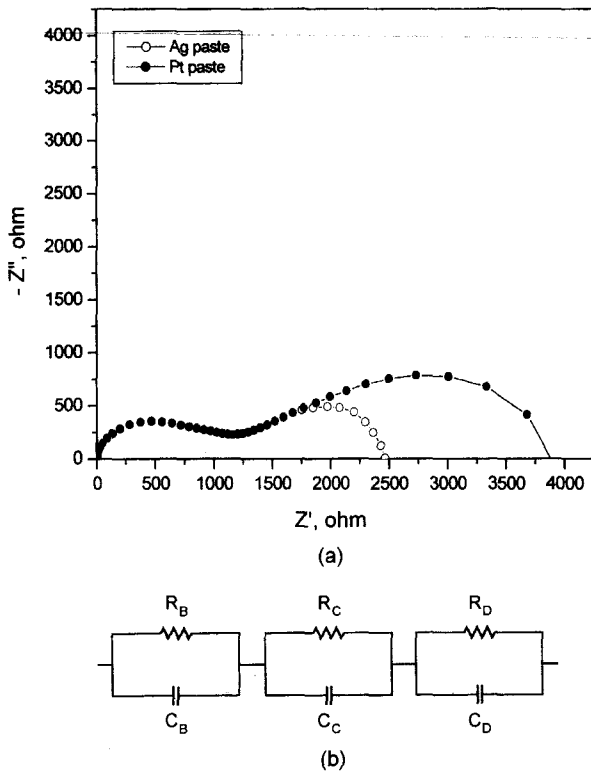


Fig. 3. (a) Impedance plot obtained with Ag and Pt pastes for SrZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3.8} specimens with the same dimensions in argon at 650°C and P_w=0.0158 atm. (b) Corresponding electrical circuit: R_B/C_B and R_C/C_C are related two arcs in (a) and see text for R_D/C_D.

추측된다. 주어진 회로는 Macdonald^{19,20}에 의해 제안된 모형을 기본으로 한 것이다. 10% 도핑시 R_B/C_B가 입계효과로 인하여 2개의 호가 중첩된 모양을 나타내는 경향이 있었고, R_C/C_C도 2개의 호가 겹쳐서 좌우대칭이 아닌 변형된 모양이 나타나기도 하였다. 수소분위기나 건조분위기에서 전극저항과 전해질저항의 정확한 분리가 어려운 경우가 있었으며, 가능한한 데이터 분석에서 제외시킴으로써 이로 인한 오류를 최소화하였다. 한편 d.c. 전도도 측정은 -100~+100 mV의 범위에서 전압의 변화에 따른 전류의 변화를 측정하였는데, Fig. 4에서 보는 바와 같이 주어진 전압범위에서 직선적인 변화로 ohm의 법칙을 만족하였다.

3.2. 전기전도도 측정결과 분석

전극반응은 전해질과의 계면에서 이루어지므로 전극물질 뿐만 아니라 전해질의 전기적 성질과 연관되어 있다고 볼 수 있다. 고온프로톤전도체의 전기전도도는 받개(acceptor)도핑에 의한 산소이온공공(V_O[•]), 프로톤(H_i⁺), 정공(h⁺) 또는 전자에 의하여 결정되며 관련된 전기전도성결함의 생성반응과 평형상수를 Kröger-Vink식 표현방법을 사용하여 아래에 나타내었다.

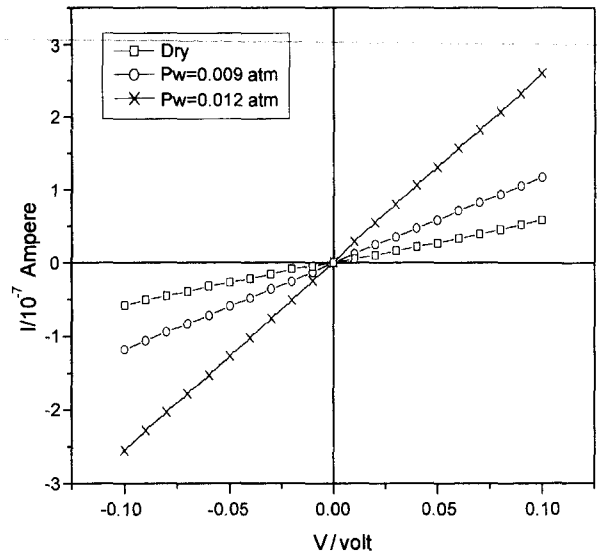
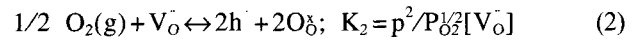
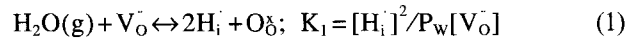


Fig. 4. Current versus applied voltage for SrZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3.8} with Ag paste at 800°C in hydrogen.



K₁과 K₂는 각 반응의 평형상수, p는 정공의 농도를 각각 나타내며 이온결함의 농도는 대괄호로 나타내었다. Figs. 5~8의 전기전도도의 가스분압 의존관계는 5% Y를 도핑한 경우를 위주로 측정하였다. 아르곤의 경우는 5, 10% 도핑한 경우를 함께 나타냈으며 괄호 속에 첨가량을 표시하였다. 먼저 전해질의 프로톤전도도를 확인하기 위하여 수증기 분압에 따른 전기전도도의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 서로 다른 네 가지의 가스 분위기에서 전기전도도는 주어진 수증기분압 범위에서 P_w^{1/2}에 대하여 직선적인 증가를 보였다. 이것은 프로톤전도도의 수증기분

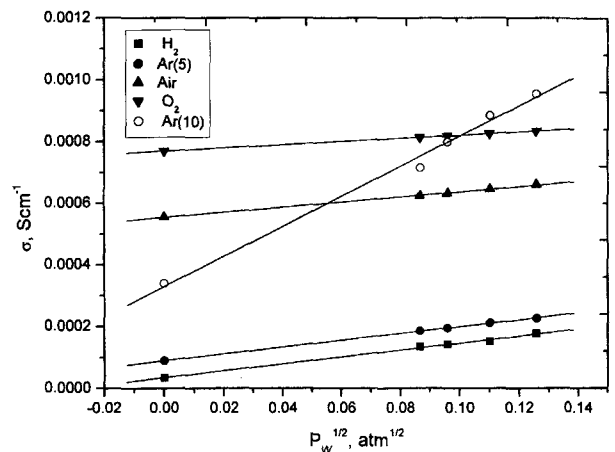
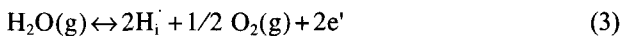


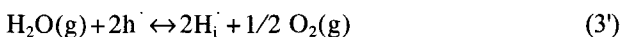
Fig. 5. σ versus P_w^{1/2} for SrZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3.8} at 800°C in H₂, Ar, air and O₂ atmosphere.

압의존도를 나타내는 것으로 SrZrO₃와 같이 B=Zr인 페로브스카이트형 고온프로톤전도체에서 주로 보고되고 있다.^{21,22} 반응(1)의 평형상수 K₁에 의하면 산소이온공공의 농도가 거의 일정하게 유지되는 경우에 가능하게 되며 프로톤의 용해도가 아주 낮을 때가 이 경우에 해당될 것이다. 다른 가능성은 반응(1)에 의하여 산소이온공공이 배위점으로 인한 산소이온전도도의 감소가 프로톤생성에 의한 프로톤전도도의 증가에 압도되어 산소이온에 의한 전기전도도의 변화가 무시되는 경우일 것이다. 프로톤의 확산계수는 산소이온의 그것보다 10배 정도로 크기 때문에,²³ 산소이온에 의한 전기전도도가 감소하더라도 이러한 관계가 성립할 것이 예상된다. 고온에서 프로톤은 산소이온공공에 비하여 minor defect로 볼 수 있어 식(1)의 산소이온공공의 농도변화를 크지 않을 것으로 볼 수 있기 때문이다. 이에 대해서는 추후 다른 논문에서 보다 자세히 토의될 예정이다. Fig. 5에서 건조분위기(P_w ≈ 0)에서 증가된 부분은 프로톤에 의한 전기전도도로 볼 수가 있으므로 수증기가 함유된 아르곤이나 수소분위기에서 프로톤전도가 주도함을 알 수가 있다. 산소나 공기 분위기에서는 수증기압 증가에 따른 전기전도도의 증가가 크지 않아 정공 또는 산소이온에 의한 전기전도도가 주도적으로 나타나고 있다. 또한 수소분위기에서 아르곤 분위기에 비해서 낮은 전기전도를 나타내어 전자에 의한 n-type 전도도는 나타나지 않았다.²³ 아르곤 분위기에서는 Y를 5%와 10% 도핑한 경우를 비교하면 10% 경우가 건조분위기에서도 3~4배 정도의 전기전도도를 보이고 수증기 첨가시 훨씬 큰 기울기로 증가하고 있음을 볼 수 있다. 이러한 현상은 최근 Y₂O₃를 도핑한 SrCeO₃에 대하여 Phillips 등⁵에 의하여도 관찰되었다. Y의 농도가 5에서 10%로 증가할 경우 이온전도도와 정공에 의한 전기전도도가 각각 약 5배 가량 증가함을 보였다. 식(1)과 (2)에서 같은 분위기일 경우에 [H_i⁺] 또는 p ∝ [V_O[•]]^{1/2}의 관계를 가지므로 Y의 첨가량이 5%에서 10%로 증가할 경우 평형 산소이온공공의 농도가 크게 증가하였음을 의미하는 것으로 볼 수가 있다.

한편 프로톤전도가 주도적인 경우 예상되는 전극반응은 아래의 식으로 나타낼 수 있다.²⁴



정공이 주된 전자결합인 경우 식(3)은 식(3')로 주어진다.



또 수소 분위기에서의 전극반응은



고온에서 산소이온전도도가 상당한 크기로 나타날 경우 반응(5)도 동시에 가능한 전극반응이 될 것이다.



먼저 두 가지의 전극저항 R_C와 R_D에 대한 규명을 위하여 전극과의 계면을 통한 전기전도도를 아래의 식으로 계산하였다.

$$\sigma_C = 1/AR_C \quad (6)$$

여기서 A는 시편(또는 전극)의 단면적, R_C은 impedance 법으로 측정된 전극 저항값이며, R_D도 유사하게 σ_D로 나타낼 수 있다. 수소, Ar, 공기, 산소의 네 가지 다른 분위기에서 얻어진 σ_C와 σ_D 값의 P_w^{1/2}에 대한 변화를 Figs. 6과 7에 각각 나타내었다. σ_C는 수증기분압이 증가할수록 감소하고 산소분압과 함께 증가하므로 R_C는 cathode 방

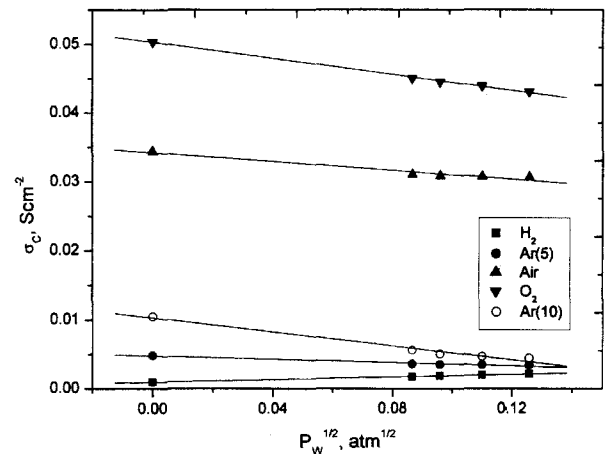


Fig. 6. σ_C versus P_w^{1/2} for SrZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-δ} at 800°C in H₂, Ar, air and O₂ atmosphere.

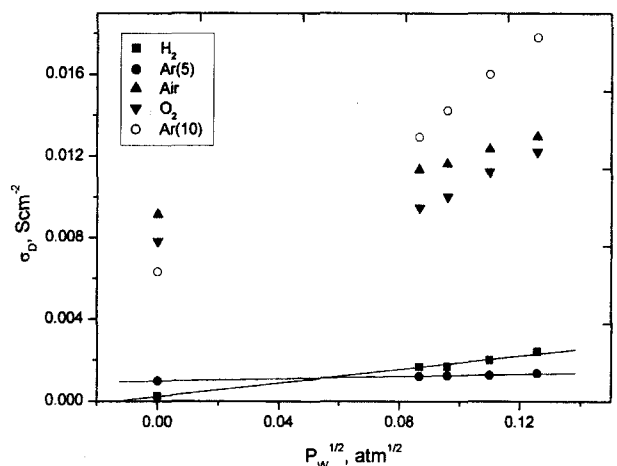
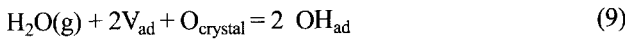


Fig. 7. σ_D versus P_w^{1/2} for SrZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-δ} at 800°C in H₂, Ar, air and O₂ atmosphere.

항의 반응 즉 반응(3) (또는 3')의 역반응에 의한 저항으로 보았고, Fig. 7에서 σ_D 는 수증기분압과 함께 증가하므로 R_D 는 반응(3) 또는 (3')의 정반응 즉 anode반응에 기인되는 것으로 보았다. 얻어진 두 종류의 전극저항을 수증기분압 의존성에 근거하여 anode반응과 cathode반응에 기인된 것으로 본 잠정적인 결론은 이후에 계속되는 수증기분압과 산소분압 의존성에 대한 전극전도도의 분석에 의하여 추가적으로 그 타당성이 확인될 수 있었다. Anode반응의 속도를 나타내는 것으로 추정되는 σ_D 가 $P_W^{1/2}$ 에 비례하는 것은 물분자가 전해질 표면에 흡착분해(dissociative adsorption)되어 OH_{ad} 상태로 존재한다²⁵⁾고 보면 Langmuir adsorption으로 설명할 수 있다. 전해질인 산화물 표면의 OH_{ad} 가 아래 두 단계 반응으로 생성된다고 생각하자.



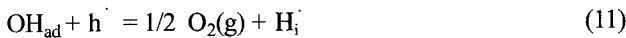
여기서 아래첨자 ad는 흡착된 상태를 말하며 V_{ad} 는 흡착되지 않은 빈자리를 뜻한다. 위 반응을 합하면 반응(9)가 된다.



흡착 가능한 자리에 대한 분율을 Φ 로 나타내면, 수증기 분위기의 SrZrO₃ 표면에서 $\Phi_{OH_{ad}}$, $\Phi_{H_{ad}}$, $\Phi_{H_2O_{ad}}$ 또는 $\Phi_{O_{ad}}$ ²⁵⁾ 따라서 $\Phi_{V_{ad}} = 1 - \Phi_{OH_{ad}}$ 가 된다. 반응(9)에 질량작용의 법칙을 적용하면 아래의 관계를 얻는다.

$$K_{10} = \Phi_{OH_{ad}}^2 / P_W (1 - \Phi_{OH_{ad}})^2 \quad (10)$$

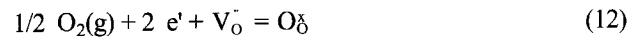
여기서 $\Phi_{OH_{ad}} \ll 1$ 인 경우 $\Phi_{OH_{ad}} \propto P_W^{1/2}$ 의 관계를 얻는다. OH_{ad} 는 전극-전해질-기체의 삼상계면에서 아래와 같은 반응을 일으켜 전하전달이 이루어질 것이 예상된다.



반응(9)에 의해 OH_{ad} 는 빠르게 평형에 도달하고 정공(전자)의 확산에 의하여 anode반응의 속도가 결정된다고 볼 수 있으며, 따라서 impedance plot의 가장 저주파영역에 나타나는 Warburg impedance에 해당되는 부분으로 해석이 가능하다. 식(11)에서 전극반응의 속도는 전극/전해질 계면에서의 OH_{ad} 와 정공의 농도에 의해 영향을 받게 될 것이다. Fig. 7에서 아르곤과 수소 분위기에서는 σ_D 값은 고체전해질과 같이 $P_W^{1/2}$ 에 대하여 직선적 증가를 나타내었지만 건조 산소와 공기 분위기에서의 값들이 습한

분위기에서의 값들의 연장선상에 있지 않은 것은 전극반응이 다른 데 기인되는 것으로 보인다. 즉 건조 분위기에서 정공에 의해 전기전도가 주도될 경우 전극반응의 저항은 short circuit이 형성되어 이온-전자간의 전하전달반응이 불필요하기 때문에 산소나 프로톤에 의한 이온전도도의 경우보다 전극전도도가 훨씬 높을 것이 예상되며 그림에서 이를 확인할 수 있다.

Fig. 6에서 수소의 경우는 산소분위기에서와 달리 수증기분압과 함께 σ_C 가 증가함을 알 수가 있다. 이것은 수증기에 의하여 공급된 산소에 의하여 반응(3)의 역반응에 의하여 프로톤이 수증기로 형성되는 것이 반응(4)의 역반응에 의해 수소를 형성하는 반응보다 쉽게 이루어짐을 의미한다. 즉 프로톤이 결정으로부터 방출될 때 수소가 아니라 수증기형태로 방출될 가능성이 크다. Baikov 등^{26,27)}은 결정내에 용해된 프로톤이 산화물표면으로부터 분리(desorption)는 SrTiO₃같은 B=Ti인 페로브스카이트에서는 분자상태의 수소로 이루어지지만 B=Ce인 경우에는 발생가스가 수소와 수증기가 거의 같은 비율로 이루어짐을 보고하고 있다. 또 SrTiO₃의 경우 산화물 표면에 흡착된 D₂가스의 15%가 물분자 형태로 결정에서 분리되어 결정 표면을 환원시키는 것으로 보고되고 있다. 따라서 뒤에 토의될 산소이온공공의 역할을 고려하여 cathode 반응은 아래의 두 단계 반응으로 이루어진다고 생각할 수 있다.



반응(12)에 의하여 반응속도가 결정될 경우 수증기의 첨가로 생성된 산소가 cathode 반응의 속도를 촉진하는 것이 가능하다. 수증기가 고체연료전지의 연료극에서 수소의 산화(anode)반응속도도 촉진한다는 사실이 몇 논문들에서 보고되고 있어 anode와 cathode 반응 모두에서 수증기의 첨가가 반응 속도를 촉진한다는 것은 흥미로운 사실이다. S.P. Jiang¹⁵⁾은 수소는 고체전해질과 금속전극 모두에서 흡착이 일어나나 금속전극 표면에 흡착된 수소는 불안정하여 전해질표면으로 확산되어 가는 것으로 보았다. 그러나 건조 수소에서 anode 반응의 속도제한단계가 되는 것은 전해질과 전극사이의 전자의 이동이며, 수증기가 존재할 경우 흡착된 물분자의 분해에 의하여 생성된 흡착산소가 전하전달반응(charge transfer reaction)의 속도를 증가시키는 것으로 반응기구를 제안하여 설명하고 있다.

Fig. 8에는 전해질저항(R_B)과 cathode저항(R_C)의 산소분압 의존관계를 나타내었다. R_B^{-1} 와 R_C^{-1} 은 $\propto P_{O_2}^{1/4}$ 로 나타나며 R_C 의 경우가 훨씬 빠르게 증가하고 있다. 고체산화물전해질의 경우 전기전도도의 $P_{O_2}^{1/4}$ 의존성은 정공에 의한 전기전도도를 나타내므로 공기나 산소분위기에서 정

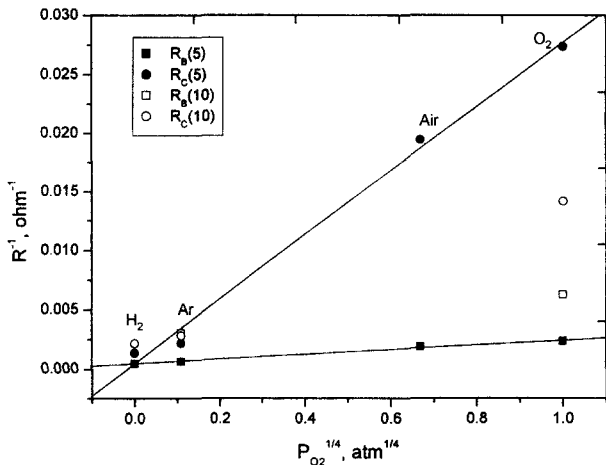


Fig. 8. R^{-1} versus $P_{O_2}^{1/4}$ for R_B and R_C at 800°C and $P_W = 0.0158 \text{ atm}$.

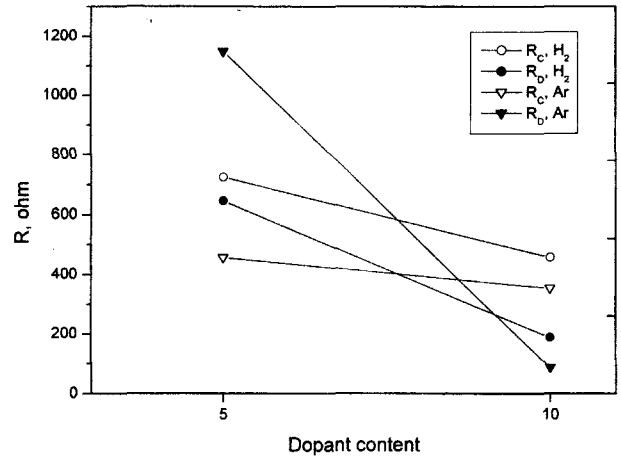


Fig. 9. Comparison of R_C and R_D for the two different doped cases at 800°C and $P_W = 0.0158 \text{ atm}$.

공에 의한 전기전도도가 주도함을 뚜렷이 보여준다. Cathode 전도도에 대한 이와 같은 산소분압 의존성은 앞선 여러 연구에서 관찰되고 이를 설명하기 위한 반응기구들이 제안된 바 있다: Uchida 등²⁸⁾에 의하여 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ -백금전극 계에서, Velle와 Norby²⁹⁾는 SrCeO_3 와 CaTiO_3 에 대해서 같은 산소분압의존성을 관찰하였으며 각각 흡착 산소의 전극표면에서의 확산과 전자전달반응을 속도결정 단계로 보았다. Er_2O_3 를 도핑한 Bi_2O_3 산소이온전도체에서도 cathode 저항이 $P_{O_2}^{-1/4}$ 의존성을 보였으며 정공이 전극에서 전해질/가스 계면으로의 이동과정이 전극저항을 결정한다고 보았다.³⁰⁾ 따라서 이러한 산소분압의존성은 고온프로톤전도체의 고유한 특성이라 볼 수는 없으며 반응(12)가 cathode 반응의 속도를 결정할 가능성이 크다고 하겠다. Fig. 6에서 수증기분압의 증가에 따라 전극저항이 감소하는 사실도 cathode 저항의 정공농도 의존성에 기인된다고 볼 수 있다. Fig. 5에서 산소분압이 커질수록 수증기분압 증가에 따른 전기전도도의 증가 기울기가 작아지는 것은 정공 중의 일부가 반응(3)에 의하여 프로톤으로 변하는 데 기인되는 것으로 볼 수 있으므로 수증기분압 증가가 정공 농도의 감소를 가져오고 이는 cathode 저항의 증가로 연결되는 것으로 해석된다. 고체전해질이 정공에 의한 전기전도도가 주도하게 되는 조건에서 전극 전도도가 산소분압에 크게 의존하는 것은 또 다른 해석이 가능하다. 산소분압의 상승과 그에 따른 정공의 농도 증가가 이온전도도에 있어서의 전극반응을 촉진하는 외에 정공에 의한 전기전도가 주도적일 경우 전해질을 통해 단락(short circuit)을 형성하며 전극반응은 전자와 정공간의 반응($e^- + h^+ \leftrightarrow 0$)이 예상되기 때문이다. 따라서 이러한 혼합전도체(mixed conductor)에서 전자(혹은 정공)전도도가 상대적으로 크게 나타나는 경우 전극저항의 감소는 이러한 점이 고려되어야 할 것이다. Fig. 8에서 cathode 저

항의 역수값이 수소분위기에서는 산소분위기에서의 연장선보다 전기전도도(R^{-1})값이 미세하게 양의 방향으로 벗어나 있음을 볼 수 있다. 이는 정공이 아니라 전자에 의해 전극반응이 주도되고 있음에 연유되는 것으로 해석된다. 고온프로톤전도체에서 수소분위기에서 전기전도도의 상승^{5,6)}은 반응(4)에 의한 프로톤과 전자의 생성을 의미하며 전자전도도가 전체적 전극반응의 속도를 촉진하는 것으로 해석된다. Kosacki 등²⁾은 Yb를 도핑한 SrCeO_3 의 수소분위기 측정에서 전극전도도가 수소분압($P_{H_2}^{1/4}$)에 비례하여 증가함을 보고하고 있다. 따라서 고체전해질의 전자 또는 정공에 의한 전기전도도가 높을 때 전극저항은 감소하며 전해질의 전자(또는 정공)전도도가 전극반응의 속도를 결정하는 중요한 인자가 되고 있음을 확인할 수 있다.

전극 저항에 대한 첨가된 Y^{3+} 이온의 양에 따른 영향을 Fig. 9에 나타내었다. R_D 는 첨가된 도펀트의 증가에 따라 급격한 감소를 보였고 R_C 는 완만한 감소를 나타내고 있다. 이러한 두전극저항의 감소는 도펀트 첨가량의 증가에 의하여 늘어난 산소이온공공의 농도증가에 기인된 것으로 볼 수가 있다. Thiel 등³¹⁾은 비금속 표면에서의 흡착된 수증기의 흡착 및 분해반응의 속도는 산소이온공공 같은 표면의 격자결함이나 화학흡착된 산소(nonlattice oxygen) 등에 의해 촉진됨을 여러 산화물의 경우에 대하여 설명하고 있다. 따라서 산소이온공공은 anode 반응에서 물분자의 활성화된 흡착자리(active adsorption site)를 제공함으로써 반응(11)에서 OH_{ad} 의 농도를 증가시켜 anode 저항의 감소를 초래하는 것으로 볼 수 있다. 또 cathode 반응의 경우도 산소이온공공이 반응에 관여한다는 사실은 반응(12)와 (13)으로 설명된다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 anode 전도도 σ_D 가 5% 도핑한 산소분위기에서보다 10% 도핑한 시편의 아르곤분위기에서 더 큰 전도도를 보여 이 경우 산소이온공공의 영향이 산소분압보다 크게 작용하

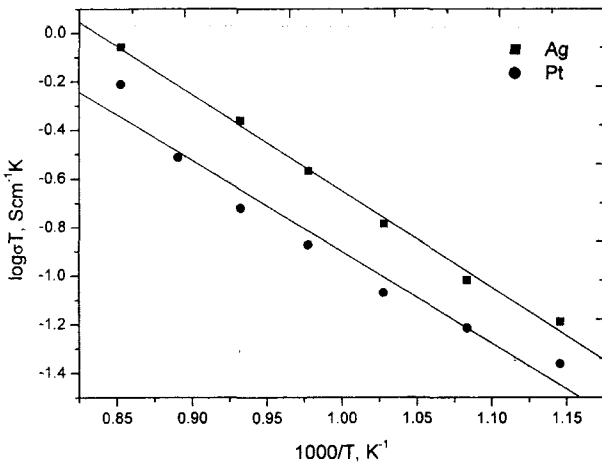


Fig. 10. Arrhenius plots for d.c. conductivities for SrZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3.8} with Ag and Pt electrodes at P_w = 0.0158 atm in argon atmosphere.

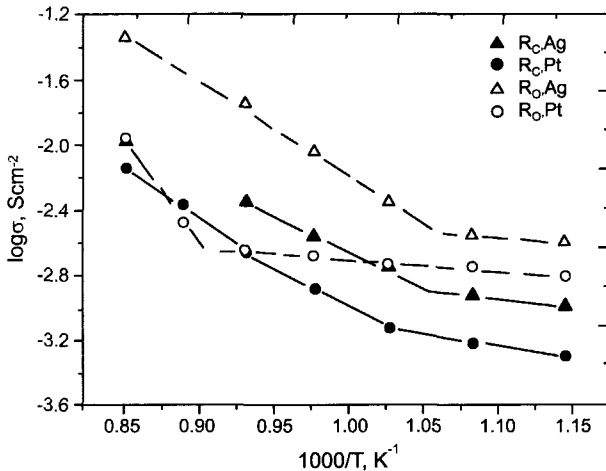


Fig. 11. Arrhenius plots for the electrode conductivities in cathodic and anodic directions for SrZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3.8} at P_w = 0.0158 atm in Ar atmosphere.

고 있음을 알 수 있다.

Fig. 10에서 10% 도핑한 시편에 대한 두 전극물질을 사용한 경우의 d.c.전도도를 Arrhenius plot으로 나타내었다. Ag전극의 경우가 Pt에서보다 높은 전기전도도를 보이며 각각 0.79와 0.75 eV의 비슷한 크기의 활성화에너지를 보이고 있다. 이것은 전극반응의 속도를 결정하는 기구 (mechanism)가 전극금속의 종류에 영향을 받지 않음을 의미한다. 즉 전해질 표면에서의 반응이 전극반응의 속도결정단계를 형성하는 것이다. 보다 자세히 검토하기 위하여 Pt와 Ag 전극을 사용한 경우 전극저항을 R_C와 R_D를 따로 활성화에너지를 비교하여 보았다. Fig. 11에서 보는 바와 같이 R_C는 800°C까지 두 전극물질에 거의 일치하는 활성화에너지를 보이고 있으며 0.89 eV로 계산되었다. 700°C 이하의 저온에서는 순수 프로톤전도가 예상되나

700°C 이상에서는 정공에 의한 전기전도도가 나타나기 시작하기 때문에 전극반응의 활성화에너지에 변화가 있는 것으로 보인다. 반면에 R_D는 두 전극에서 다소 다른 온도 의존성을 보여주고 있음을 알 수 있다. 즉 Pt 전극의 경우 활성화에너지의 변화가 650°C와 700°C 사이에서 일어나는데 비하여 Ag 전극의 경우 800°C에서 일어나고 있다. 이런 결과가 anode 반응의 경우 전극반응 속도가 전극물질의 성질에 의해서 영향을 받는 것을 의미하는지는 본 실험결과 만으로는 확실하지가 않으며 추가적인 확인이 필요한 부분이다. 수소분위기에서는 수소의 흡착이 급속표면을 통하여 이루어진다^{12,32}고 일반적으로 인정되기 때문에 anode 반응이 전극금속물질에 따라 다른 거동을 보이는 것은 타당성이 있지만 수증기는 우선적으로 산화물 표면에 흡착되는 것으로 볼 수 있기 때문에 전극물질의 특성으로 설명하기 어렵기 때문이다.

4. 결 론

1. SrZr_{1-x}Y_xO_{3.8}(x=0.05, 0.10)에 대한 impedance plot에서 고체전해질과 전극저항(cathode 저항)을 분리해서 얻고, d.c. 저항과의 차이로부터 impedance plot에서 분리가 불가능한 anode 저항값을 얻었다. 이러한 anode와 cathode 저항값에 대한 해석은 각 저항의 수증기분압 의존도에 근거하였다. 즉 전극반응 H₂O(g) = 2H_i + 1/2 O₂(g) + 2e'에서 수증기분압과 함께 증가하면 anode 전도도이고 감소하면 cathode 전도도로 볼 수가 있다. 한편 수소분위기에서의 전극반응 (H₂(g) = 2H_i + 2e')는 수분이 첨가되었을 때 anode와 cathode 저항을 모두 감소시켰다.

2. anode 전도도는 고체전해질 시편의 전기전도도와 같이 P_w^{1/2}에 대하여 직선적 증가를 보였다. 수증기가 고체 전해질 표면에 OH_{ad} 상태로 흡착되며 이를 Langmuir adsorption으로 설명할 수 있었다.

3. cathode 전도도는 (5% 도핑의 경우) P_{O2}^{1/4} 의존성을 보였으며, 산소분위기에서 정공, 수소분위기에서 전자의 농도가 전극저항의 크기에 중요한 인자로 작용하는 것이 확인할 수 있었다. 특히 높은 산소분압하에서 전극저항이 크게 감소하는 것은 높은 정공에 의한 전기전도도에 의해 고체전해질을 통한 short circuit의 형성에도 기인되는 것으로 보인다.

4. Y³⁺이온의 첨가량이 5%에서 10%로 증가할 경우 고체전해질 및 전극전도도(특히 anode 전도도)가 3배 이상으로 급격히 증가함을 보였다. 수증기 흡입이나 흡착반응에 관여하는 산소이온공공의 농도 증가에 기인되는 것으로, (메워지지 않은) 평형산소이온공공의 급격한 증가를 의미하는 것으로 볼 수 있다. 또한 Y 첨가량에 따른 anode 전도도의 증가는 전해질표면의 산소이온공공같은 표면결함을 통해서 수증기 흡착분해 반응이 일어난다는 보고와

일치되는 결과이다.

5. d.c. 전도도 측정결과 Ag 전극을 사용한 경우가 Pt의 경우보다 높은 전기전도도를 나타냈으나 활성화에너지는 비슷하게 나타났다. 전극전도도를 분리하여 온도의존성을 관찰한 결과 cathode 전도도는 Pt와 Ag전극을 적용한 시편에서 800°C 이하의 온도에서 활성화에너지가 거의 같은 값을 보였다. 이것은 전극반응의 속도가 전해질표면에서 일어나는 반응에 의하여 결정됨을 의미하는 것으로 해석되었다.

REFERENCES

1. K. D. Kreuer, "On the Development of Proton Conducting Materials for Technological Applications," *Solid State Ionics*, **97** 1-15 (1997).
2. I. Kosaki, 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).
3. H-D. Baek, "Modeling of Electrical Conductivity in High-temperature Proton-conducting Oxides," *Solid State Ionics*, **110** 255-62 (1998).
4. K. D. Kreuer, "Aspects of the Formation and Mobility of Protonic Charge Carriers and the Stability of Perovskite-type Oxides," *Solid State Ionics*, **125** 285-302 (1999).
5. R. J. Phillips, N. Bonanos, F. W. Poulsen and E. O. Ahlgren, "Structural and Electrical Characterisation of SrCe_{1-x}Y_xO₃," *Solid State Ionics*, **125** 389-95 (1999).
6. N. Bonanos, "Oxide-based Protonic Conductors: Point Defects and Transport Properties," *Solid State Ionics*, **145** 265-74 (2001).
7. P. Fabry and M. Kleitz, "Influence of the Metal and the Electrolyte Composition on the Characteristics of the Oxygen Electrode Reaction on the Solid Oxide Electrolyte," *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **57** 165-77 (1974).
8. M. J. Verkerk, M. W. J. Hamink and A. J. Burggraaf, "Oxygen Transfer on Substituted ZrO₂, Bi₂O₃ and CeO₂ Electrolytes with Platinum Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, **130** [1] 70-84 (1983).
9. B. C. Nguyen, T. A. Lin and D. M. Mason, "Electrocatalytic Reactivity of Hydrocarbons on a Zirconia Electrolyte Surface," *J. Electrochem. Soc.*, **133** [9] 1807-15 (1986).
10. N. Bonanos and M. Mogensen, "H₂ Oxidation at the Interface Ni/Sr_{0.995}Ce_{0.95}Y_{0.05}O_{2.970}," *Solid State Ionics*, **97** 483-88 (1997).
11. D. Kek and N. Bonanos, "Electrochemical H-D Isotope Effect at Metal-perovskite Proton Conductor Interfaces," *Solid State Ionics*, **125** 345-53 (1999).
12. D. Kek, N. Bonanos, M. Mogensen and S. Pejovnik, "Effect of Electrode Material on the Oxidation of H₂ at the Metal-Sr_{0.995}Ce_{0.95}Y_{0.05}O_{2.970} Interface," *Solid State Ionics*, **131** 249-59 (2000).
13. D. Kek and N. Bonanos, "Investigation of Hydrogen Oxidation Reaction on a Metal/Perovskite Proton Conductor Interface by Impedance Spectroscopy," *Vacuum*, **61** 453-57 (2001).
14. J. Mizusaki, H. Tagawa, T. Saito, K. Kamitani, T. Yamamura, K. Hirano, S. Ehara, T. Takagi, T. Hikita, M. Ippomatsu, S. Nakagawa and K. Hashimoto, "Preparation of Nickel Pattern Electrodes on YSZ and their Electrochemical Properties in H₂-H₂O Atmospheres," pp. 553-41 in *Proceedings of Third International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*. Ed. by S. C. Singhal and H. Iwahara, The Electrochemical Soc., Inc., Pennington, NJ, 1993.
15. S. P. Jiang, "The Role of Water Vapor on the Kinetics of H₂ Oxidation on Porous Ni Electrode at 1000°C," pp. 819-28 in *Science and Technology of Zirconia V*, Ed. by S. P. S. Badwal, M. J. Bannister and R. H. J. Hannink, Technomic Publishing Co., Lancaster, 1993.
16. S. P. Jiang, J. G. Love and S. P. S. Badwal, "Electrochemical Techniques in Studies of Solid Ion Conductors," pp. 81-132 in *Electrical Properties of Oxide Materials*, Ed. by J. Nowotny and C. C. Sorrell, Trans Tech Publications, Switzerland, 1997.
17. 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).
18. T. Norby and P. Kofstad, "Proton and Native Conductivities in Y₂O₃ at High Temperatures," *Solid State Ionics*, **20** 169-84 (1986).
19. D. Y. Wang and A. S. Nowick, "Cathodic and Anodic Polarization Phenomena at Platinum Electrodes with Doped CeO₂ as Electrolyte," *J. Electrochem. Soc.*, **126** [7] 1166-72 (1979).
20. J. R. Macdonald, "Simplified Impedance/Frequency-response Results for Intrinsically Conducting Solids and Liquids," *J. Chem. Phys.*, **61** [10] 3977-96 (1974).
21. R. Waser, "Solubility of Hydrogen Defects in Doped and Undoped BaTiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** [1] 58-63 (1988).
22. R. Hempelmann, J. Eschenbaum, M. Altmayer, B. Groß, D. Grambole, F. Herrmann, D. Nagengast, J. Krauser and Weidinger, "Pressure/Composition Isotherms of Proton Conducting SrYb_{0.05}Zr_{0.95}O_{2.975}/H₂O by Means of Nuclear Resonance Reaction Analysis," *Ber. Bunsenes. Phys. Chem.*, **101** 985-93 (1997).
23. J. A. Labrincha, J. R. Frade and F. M. B. Marques, "Defect Structure of SrZrO₃," *Solid State Ionics*, **61**, 71-5 (1993).
24. 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).
25. J. Mizusaki and H. Tagawa, "Kinetics of the Electrode at the H₂-H₂O Porous Pt/Stabilized Zirconia Interface," *J. Electrochem. Soc.*, **141** [6] 1674-83 (1979).
26. E. K. Shalkova, Y. M. Baikov, B. T. Melekh, T. A. Pervalova and Y. N. Filin, "Hydrogen in the Complex Oxides with the Perovskite Structure CaTiO₃, SrTiO₃, BaTiO₃ and BaCeO₃," *Russ. J. Inorg. Chem.*, **35** [1] 148-49 (1990).
27. Yu. M. Baikov and E. K. Shalkova, "Hydrogen in Perovskites," *J. Solid State Chem.*, **97** 224-27 (1992).
28. H. Uchida, S. Tanaka and H. Iwahara, "Polarization at Pt Electrodes of a Fuel Cell with a High Temperature-type Pro-

- ton-Conductive Solid Electrolyte," *Solid State Ionics*, **15** 93-7 (1985).
29. O. J. Velle and T. Norby, "Impedance Spectroscopy Studies of Electrode-electrolyte Systems," *Solid State Ionics*, **52** 93-7 (1992).
30. M. J. Verkerk and A. J. Burggraaf, "Oxygen Transfer on Substituted ZrO_2 , Bi_2O_3 and CeO_2 Electrolytes with Platinum Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, **130** [1] 78-84 (1983).
31. P. A. Thiel and T. E. Madey, "The Interaction of Water with Solid Surfaces: Fundamental Aspects," *Surface Science Reports*, **7** 211-385 (1987).
32. M. Mogensen, S. Primdahl, J. T. Rheinlander, S. Gormsen, S. Linderoth and M. Brown, "Relation Between Performance and Structure of Ni-YSZ-cermet SOFC Anodes," pp. 657-66 in Proceedings of Fourth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-IV), International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (4th: 1995 Yokohama, Japan), The Electrochemical. Soc., Inc., Pennington, NJ, 1995.