

BaZrO₃계 수소이온 전도체의 제조 및 첨가물에 따른 전기적 특성

권정범 · 유광수[†]

서울시립대학교 신소재공학과
(2002년 12월 16일 접수; 2003년 3월 21일 승인)

The Fabrication of BaZrO₃-based Proton Conductors and their Electrical Properties by Dopants

Jung Bum Kwon and Kwang Soo Yoo[†]

Department of Materials Science and Engineering, The University of Seoul, Seoul 130-743, Korea
(Received December 16, 2002; Accepted March 21, 2003)

초 록

BaZrO₃를 기본으로 첨가제(Ce, Yb)를 넣어 B자리인 Zr을 부분적으로 치환하였고 Ce의 첨가량을 달리하여 4가지의 조성을 갖는 시편을 제조하였다. 제조된 시편을 임피던스 분석 장치를 이용하여 건조공기 분위기와 수증기 분위기에서 전기적 특성을 측정하였다. 600°C 이하의 낮은 온도 영역에서, 수증기 분위기에서의 전기전도도가 건조공기 분위기에서의 전기전도도보다 모든 조성에서 높은 값을 나타냈고 Ce의 첨가량이 증가할수록 높은 전도도 값을 보였다. BaZr_{0.8}Ce_{0.15}Yb_{0.05}O_{3.8} 조성을 갖는 시편이 800°C에서 가장 높은 $1.72 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 전기전도도 값을 나타냈다. 낮은 온도영역에서는 수소이온 전도에 의해 건조공기 분위기 보다 수증기 분위기에서 높은 전기전도도를 나타냈지만 온도가 올라갈수록 수소이온 전도도가 줄어들면서 700°C 근처에서는 거의 비슷한 값을 보였다.

ABSTRACT

BaZrO₃-based proton conductors in which B-site cations are partially substituted by Ce and Yb were fabricated by a solid state reaction method. The electrical properties of the specimens were measured by using impedance analyzer in dry air and wet air atmospheres. The electrical conductivity showed higher value in wet air than in dry air at below 600°C. As the Ce content increased, the electrical conductivity increased. Among four compositions, BaZr_{0.8}Ce_{0.15}Yb_{0.05}O_{3.8} specimen showed the highest electrical conductivity, $1.72 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$, at 800°C. In the low temperature region, the electrical conductivity was higher in wet air than in dry air. However, as the temperature increased, the proton conductivity reduced and thus the electrical conductivity showed similar value at approximately 700°C.

Key words : BaZrO₃, Proton conductor, Electrical conductivity, Impedance analysis

1. 서 론

고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)는 연료기체가 소유하고 있는 화학에너지를 전기화학반응에 의해 직접 전기에너지로 변환시키는 장치로서 공해가 없고 높은 효율성을 갖는 새로운 대체에너지 변환장치이다. 현재 이러한 SOFC의 전해질로는 산소이온 전도체로써 Y₂O₃를 첨가하여 안정화시킨 ZrO₂(YSZ)가 주로 연구되고 사용되고 있다. 하지만 높은 운전온도로 인하여 다른 구성요소의 선택이 제한되고, 사용 중에 성능이 저하될 수 있기 때문에 보다 낮은 온도에서 작동하며 충분히 높은 전도도를 나타낼 수 있는 전해질의 개발이 필요하다.¹⁾

1966년 Stotz와 Wagner는 산화물에 수소나 수증기가 용해되면 수소이온 혹은 양성자(proton)에 의해 전기전도도가 일어날 수 있음을 제시했다.²⁾ 80년대 들어 800°C에서 기존의 YSZ의 전기전도도 이상의 특성을 나타내는 BaCeO₃계 물질의 proton 전도성에 관한 연구가 보고되면서³⁾ 여러 물질계 특히 페로브스카이트(perovskite) 구조 산화물에 대해서 연구가 활발히 진행되어 왔다. 수소이온 전도체(proton conductor)를 이용하면 산소이온 전도체에 비해 낮은 작동온도에서 사용할 수 있기 때문에 연료전지 자체의 고 효율성과 비교적 저가의 다른 구성요소 재료들을 사용할 수 있는 장점을 갖게된다.⁴⁾ 수소이온 전도체 중 ABO₃형 페로브스카이트 구조의 고체 전해질이 다른 것에 비해 수소이온 전도도가 우수하다고 보고되고 있다. 페로브스카이트형 수소이온 전도체의 전해질 재료로는 B 자리에 양이온이 첨가된 ACeO₃(A=Sr, Ba)인 cerate계와 AZrO₃(A=Ca, Sr)인 zirconate계가 있다.^{5,7)} 현재까지는 프

[†]Corresponding author : Kwang Soo Yoo
E-mail : ksyoo@uos.ac.kr
Tel : +82-2-2210-2514 Fax : +82-2-2215-5853

로톤 전도도가 우수한 cerate계가 주로 연구되어 왔으나 높은 프로톤 전도성에도 불구하고 CO_2 와 쉽게 반응하는 화학적인 불안정성 때문에 지금은 화학적 기계적으로 안정한 zirconate계의 연구가 활발히 진행되고 있다.⁸⁻¹⁰⁾ 최근에는 $Ba_3Ca_{1+x}Nb_{2-x}O_{9-\delta}$ 와 같은 복합 페로브스카이트 ($A(BB')O_3$)구조¹¹⁻¹³⁾와 $A^{3+}B^{3+}O_3$ 페로브스카이트 구조를 나타내는 $LaMO_3$ ($M=Y^{3+}, Er^{3+}$)계, $LaScO_3$ 계 산화물등에 대해 연구가 수행되고 있다.^{14,15)} 수소이온 전도체는 수소와 산소가 반응하여 물로 될 때의 반응열을 전기에너지로 변환하는 연료전지의 전해질과 전도특성에 따라 수소 펌프, 수소 농축기, 습도센서, 수소 센서, 연소 가스 센서, 고상 건조제 등으로 응용이 가능하다.⁴⁾

본 연구에서는 cerate계 보다 화학적, 기계적으로 안정한 $BaZrO_3$ 계를 기본으로 Zr 자리에 이종원자가인 Yb 뿐만 아니라 동종원자가인 Ce를 첨가하여 Ce의 첨가량 변화에 따른 소결체의 미세구조 변화와 수소이온 전도 특성에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편 제조

본 실험에서는 $BaCO_3$ (99.9%), ZrO_2 (99.7%), CeO_2 (99.9%), Yb_2O_3 (99.9%)를 출발원료로 하였으며, 수소이온 전도체의 조성은 $BaZr_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\delta}$, $BaZr_{0.9}Ce_{0.05}Yb_{0.05}O_{3-\delta}$, $BaZr_{0.85}Ce_{0.1}Yb_{0.05}O_{3-\delta}$, $BaZr_{0.8}Ce_{0.15}Yb_{0.05}O_{3-\delta}$ 이다. 그리고 Fig. 1과 같은 제조 공정으로 시편을 제조하였다.

우선 원료를 각 조성에 맞게 칭량한 후 알루미늄과 불과 함께 24시간 동안 건식 혼합하였다. 혼합한 분말을 $1400^\circ C$ 에서 4시간 동안 하소(calcination)하여 각각의 혼합물을 합성하였다. 하소된 재료를 유발로 분쇄한 후 PVA 바인더와 함께 혼합하고 dry oven에서 건조시켰다. 건조된 분말을 일축가압 성형하여 펠렛(pellet) 모양으로 성형체를 만든 다음 50,000 psi로 냉간등압성형(Cold Isostatic Pressing)을 하였다. 이렇게 얻은 성형체는 $600^\circ C$ 에서 30분, $1600^\circ C$ 에서 6시간, $1650^\circ C$ 에서 4시간 동안 공기 중에서 유지시켜 소결하였다. 소결체의 양면에 전극이 벗겨지는 것을 방지하기 위해 Au를 300 Å 코팅한 다음 Pt 전극을 입혀 $950^\circ C$ 에서 6시간 동안 열처리하여 시편을 제조하였다.

2.2. 특성 측정

각 조성의 상 분석을 위해 X-선 회절 분석을 하였다. X-선 회절 분석은 X-Ray Diffractometer(Rich. Seifert & Co., XRD 3000 PTS)로 $Cu K\alpha$ 선($\lambda_1=1.542 \text{ \AA}$)과 Ni 필터를 사용하여 2θ 값이 20° 와 90° 사이에서 조사하였다. 시편 표면의 미세구조 관찰은 Scanning Electron Microscopy(SEM, JSM-5800)를 사용하여 수행하였다.

각 시편의 전기적 특성 측정은 Multimeter(Keithley, 2000)

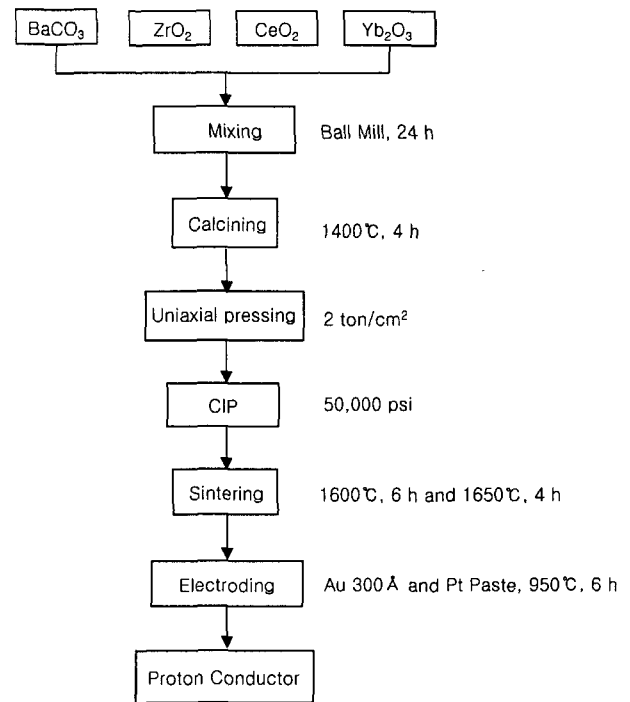


Fig. 1. Schematic diagram of sample preparation process.

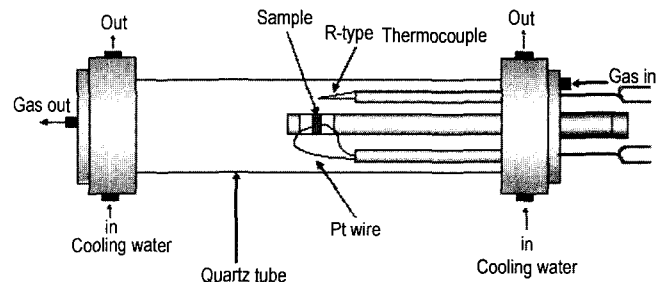


Fig. 2. Measuring system of electrical properties at high temperature.

와 Impedance Analyzer(Solatron, 1260 A)를 사용하여 $0.01 \text{ Hz} \sim 20 \text{ MHz}$ 의 주파수 범위에서 $400 \sim 900^\circ C$ 의 온도에서 측정하였다. 측정시 튜브로 내부는 건조공기 분위기일 때와 수증기 분위기일 때로 나누어 수행하여 각각의 분위기에서의 전기적 특성을 관찰하였다. 건조공기 분위기는 순도 99.9%의 압축공기를 그대로 사용하여 조성하였고, 수증기 분위기는 압축공기를 24시간 동안 실온의 물속을 통과시켜 조성하였다. 이때 사용한 고온 전기적 특성 측정 장치를 Fig. 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기본 물성 분석

수소이온 전도체 시편의 조성에 따른 X-선 회절 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 소결체 모두 Zr의 일부를 Ce

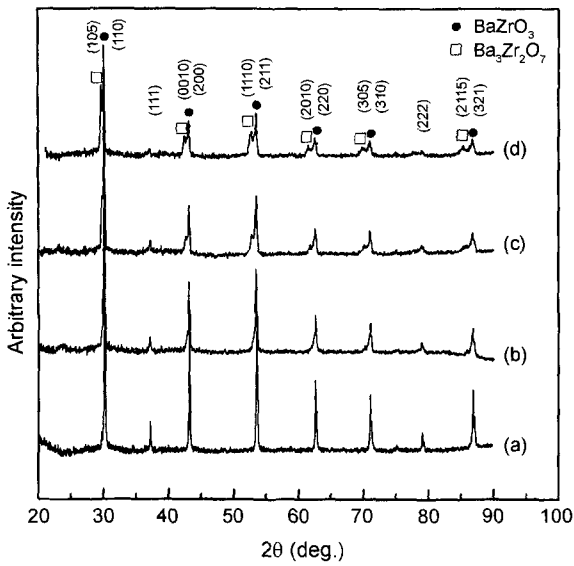


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of (a) BaZr_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-δ}, (b) BaZr_{0.9}Ce_{0.05}Yb_{0.05}O_{3-δ}, (c) BaZr_{0.85}Ce_{0.1}Yb_{0.05}O_{3-δ}, and (d) BaZr_{0.8}Ce_{0.15}Yb_{0.05}O_{3-δ}.

와 Yb로 치환한 것으로, 분석 결과 (a)와 (b)의 주 피크들이 BaZrO₃과 일치하는 점으로 보아 단일상임을 확인할 수 있었으며 (c)와 (d)는 BaZrO₃의 주 피크 외에 Ba₃Zr₂O₇의 2차상 피크들을 가지고 있었다. Ce 첨가량이 증가할수록 2차상의 피크들이 강하게 나타났다.

Fig. 4는 각 시편들의 SEM을 통한 표면 미세구조 사진

이다. 소결체들은 기공이 많은 구조를 하고 있으며 Ce 첨가량을 늘릴수록 점점 치밀해졌다. 냉간등압성형의 2차성형을 수행하고 1600°C, 1650°C의 온도에서 10시간 동안의 소결에도 불구하고 입자와 입계의 경계가 선명하지 않았다. Iwahara 등¹⁶⁾이 보고한 내용에는 zirconate계가 cerate계 페로브스카이트 구조보다 소결성이 낮아서 조밀한 구조로 소결하기 어렵다고 하였다. 이는 Ce 첨가량을 늘릴수록 점점 치밀해진 결과와 일치하는 내용이다. 또한 BaZrO₃에 Ga, In, Nb, Y, Dy를 첨가하면 소결성이 향상된다는 보고도 있다.¹⁶⁾

3.2. 전기적 특성

소결체의 전기적 특성을 건조공기 분위기와 수증기 분위기에서 400°C에서 800°C 범위까지 100°C 간격으로 임피던스 측정을 수행하였다. 건조공기와 수증기 분위기에서의 각각 조성별 전기전도도와 활성화 에너지에 대한 데이터를 Tables 1과 2에 나타내었다. 그리고 이에 대한 Arrhenius plot을 Figs. 5, 6에 나타내었다. 건조공기 분위기와 수증기 분위기에서의 전기전도도 차이를 명확하게 알아보기 위해 Fig. 7에 BaZr_{0.85}Ce_{0.1}Yb_{0.05}O_{3-δ}의 조성을 갖는 시편의 온도에 따른 전기전도도를 나타냈다. 이 때, 전기전도도는 임피던스 해석결과 얻은 입자와 입계의 저항을 합한 것을 기초로 하여 계산된 값이다.

Fig. 7에서 600°C 이하의 낮은 온도 영역에서 수증기 분위기에서의 전기전도도가 건조공기 분위기에서의 전기전

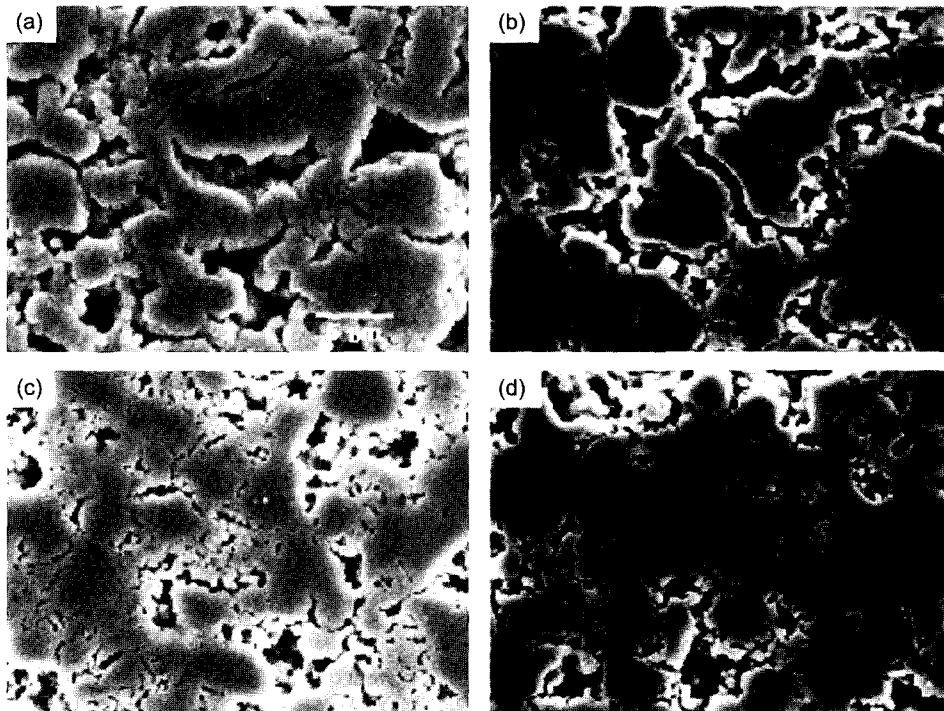


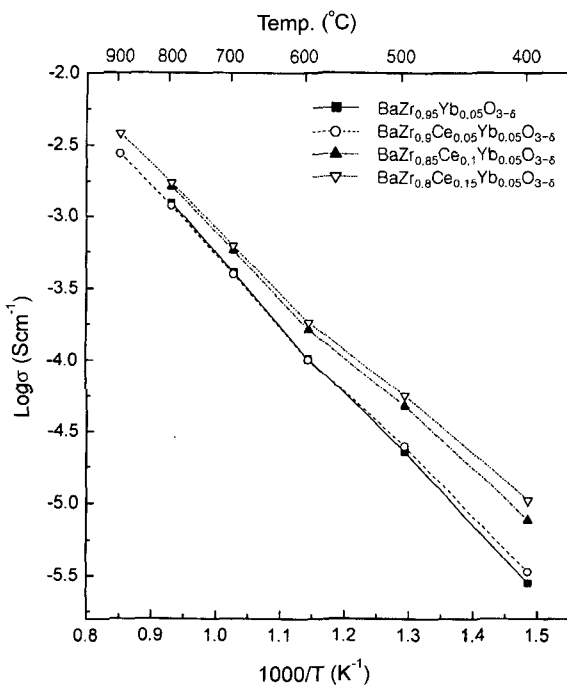
Fig. 4. SEM images of (a) BaZr_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-δ}, (b) BaZr_{0.9}Ce_{0.05}Yb_{0.05}O_{3-δ}, (c) BaZr_{0.85}Ce_{0.1}Yb_{0.05}O_{3-δ}, and (d) BaZr_{0.8}Ce_{0.15}Yb_{0.05}O_{3-δ}.

Table 1. Electrical Conductivities at Various Temperatures of $\text{BaZr}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{BaZr}_{0.9}\text{Ce}_{0.05}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{BaZr}_{0.85}\text{Ce}_{0.1}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, and $\text{BaZr}_{0.8}\text{Ce}_{0.15}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ in the Dry Air Atmosphere

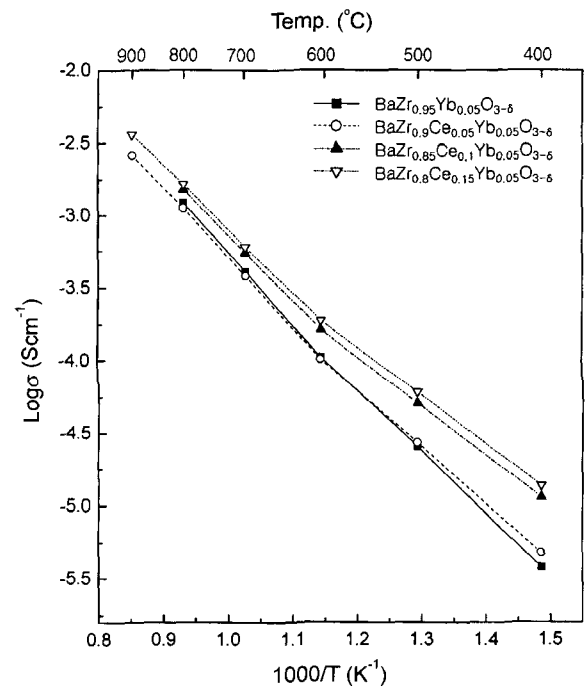
| Measuring temperature | Electrical conductivity (Scm^{-1}) | | | |
|------------------------|---|--|--|--|
| | $\text{BaZr}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ | $\text{BaZr}_{0.9}\text{Ce}_{0.05}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ | $\text{BaZr}_{0.85}\text{Ce}_{0.1}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ | $\text{BaZr}_{0.8}\text{Ce}_{0.15}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ |
| 400°C | 2.80×10^{-6} | 3.34×10^{-6} | 7.68×10^{-6} | 1.04×10^{-5} |
| 500°C | 2.26×10^{-5} | 2.46×10^{-5} | 4.72×10^{-5} | 5.61×10^{-5} |
| 600°C | 1.01×10^{-4} | 9.97×10^{-5} | 1.62×10^{-4} | 1.82×10^{-4} |
| 700°C | 4.06×10^{-4} | 3.95×10^{-4} | 5.74×10^{-4} | 6.18×10^{-4} |
| 800°C | 1.23×10^{-3} | 1.17×10^{-3} | 1.62×10^{-3} | 1.72×10^{-3} |
| Activation energy (eV) | 0.89 | 0.87 | 0.79 | 0.72 |

Table 2. Electrical Conductivities at Various Temperatures of $\text{BaZr}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{BaZr}_{0.9}\text{Ce}_{0.05}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{BaZr}_{0.85}\text{Ce}_{0.1}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, and $\text{BaZr}_{0.8}\text{Ce}_{0.15}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ in the Wet Air Atmosphere

| Measuring temperature | Electrical conductivity (Scm^{-1}) | | | |
|------------------------|---|--|--|--|
| | $\text{BaZr}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ | $\text{BaZr}_{0.9}\text{Ce}_{0.05}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ | $\text{BaZr}_{0.85}\text{Ce}_{0.1}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ | $\text{BaZr}_{0.8}\text{Ce}_{0.15}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ |
| 400°C | 3.76×10^{-6} | 4.73×10^{-6} | 1.13×10^{-5} | 1.36×10^{-5} |
| 500°C | 2.54×10^{-5} | 2.70×10^{-5} | 5.07×10^{-5} | 6.07×10^{-5} |
| 600°C | 1.05×10^{-4} | 1.01×10^{-4} | 1.63×10^{-4} | 1.88×10^{-4} |
| 700°C | 4.09×10^{-4} | 3.81×10^{-4} | 5.46×10^{-4} | 6.02×10^{-4} |
| 800°C | 1.21×10^{-3} | 1.11×10^{-3} | 1.50×10^{-3} | 1.64×10^{-3} |
| Activation energy (eV) | 0.81 | 0.76 | 0.66 | 0.64 |

**Fig. 5.** Arrhenius plots of electrical conductivities as a function of temperature in the dry air atmosphere.

도도보다 모든 조성에서 높은 값을 나타냈다. 하지만 600°C 이상의 높은 온도 영역에서는 건조공기 분위기와 수증기 분위기에서 거의 유사한 전기전도도 값을 나타냈다. 이상

**Fig. 6.** Arrhenius plots of electrical conductivities as a function of temperature in the wet air atmosphere.

의 결과로 볼 때, 600°C 이하의 온도에서는 수소이온 전도에 의해 전기전도도가 나타났고 그 이상의 온도에서는 도핑된 Yb^{3+} 에 의해 발생된 정공에 의해 주로 전기전도

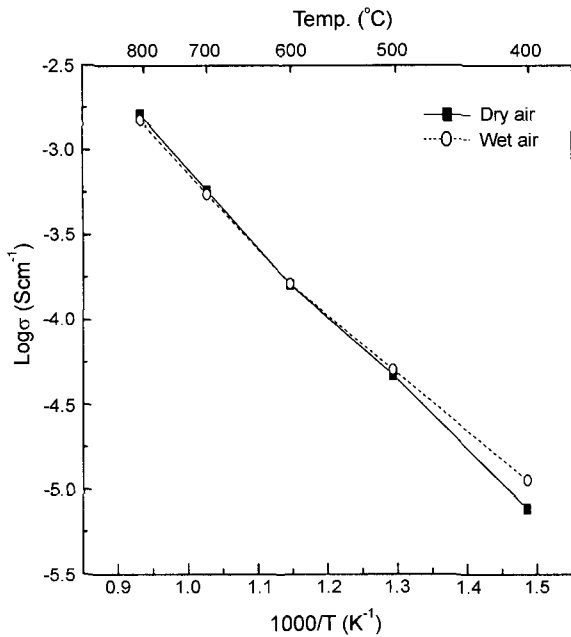


Fig. 7. Arrhenius plot of the conductivity of BaZr_{0.85}Ce_{0.1}Yb_{0.05}O_{3-δ} measured in dry and wet air atmospheres.

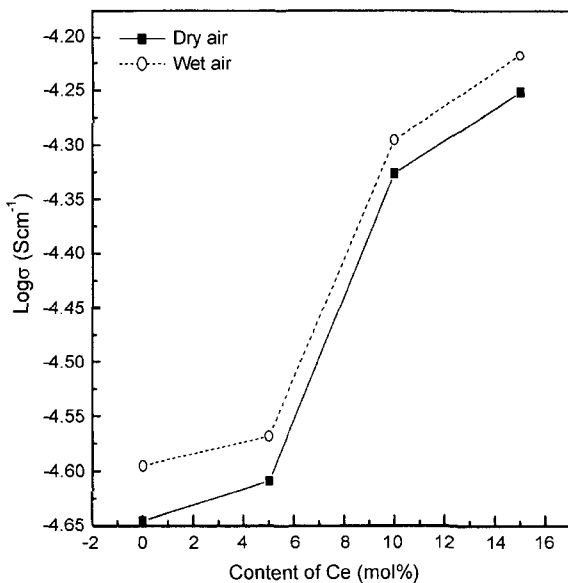


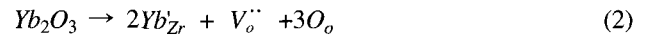
Fig. 8. Conductivities as a function of Ce content at 500°C in dry air and wet air atmosphere.

도가 나타난 것으로 사료된다. 저 원자가 양이온을 첨가한 페로브스카이트 구조에서 수소이온 전도는 산소이온 빈자리에 수증기가 채워지면서 발생한다. 수소이온 생성은 다음과 같은 식(1)으로 나타낼 수 있다.¹⁾



여기서, $V_o^{\cdot\cdot}$ 는 Zr⁴⁺ 자리에 저 원자가 양이온인 Yb³⁺가 첨가됨으로써 생성된다. 이때 산소빈자리의 생성은 다음

식(2)으로 나타낼 수 있다.



여기서, $Yb_{Zr}^{\cdot\cdot}$ 는 Zr⁴⁺ 이온자리에 치환된 Yb³⁺ 이온을 나타낸다.

건조 공기 분위기에서도 공기중에 약간의 수분을 함유하고 있어서 600°C 이하에서 약간의 수소이온 전도도가 나타났지만 전체적으로 볼 때 주로 정공에 의해 전기전도도가 나타났다. 정공의 생성은 다음과 같은 식(3)으로 나타낼 수 있다.¹⁷⁾



전기전도도와 온도의 역수관계에서 다음 식(4)를 통하여 활성화 에너지를 구할 수 있다.

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (4)$$

여기서, A는 상수이고, E_a 는 활성화 에너지이다. Ce 첨가량이 증가할수록 그리고 건조 공기 분위기보다 수증기 분위기에서의 활성화 에너지가 작았다. 4가지 조성을 갖는 시편들 중에서 BaZr_{0.8}Ce_{0.15}Yb_{0.05}O_{3-δ} 조성을 갖는 시편이 800°C에서 가장 높은 $1.72 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 전기전도도를 나타냈다. 낮은 온도영역에서는 수소이온 전도에 의해, 건조공기 분위기보다 수증기 분위기에서 높은 전기전도도를 나타냈지만 온도가 올라갈수록 수소이온 전도도가 줄어들면서 700°C 근처에서는 거의 비슷한 값을 보였다. Fig. 8은 500°C에서 Ce 첨가량에 따른 전기전도도를 보여주고 있다. Yb를 5 mol%로 고정시킨 후 Ce를 5 mol%

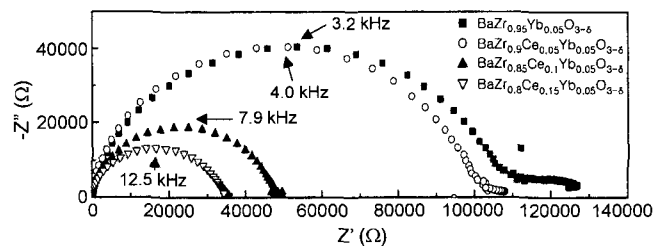


Fig. 9. Impedance spectra of BaZrO₃-based proton conductors measured at 400°C in the dry air atmosphere.

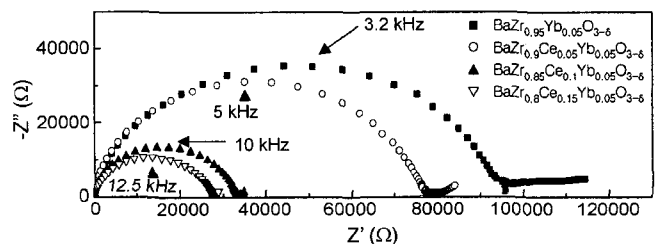


Fig. 10. Impedance spectra of BaZrO₃-based proton conductors measured at 400°C in the wet air atmosphere.

씩 증가시킬수록 전기전도도는 증가하였다. 이런 결과는 Ce 첨가량의 증가에 따른 소결체의 치밀화에 기인한 것으로 사료된다.

Figs. 9와 10은 400°C에서 건조공기 분위기와 수증기 분위기에서의 각 조성에 따른 복소 임피던스 스펙트럼을 나타내고 있다. 일반적으로 임피던스는 고주파 영역과 저주파 영역으로 나눌 수 있는데, 고주파 영역의 반원은 입자의 임피던스에 해당하는 영역이고, 저주파 영역의 반원은 입계의 영역이지만 본 실험에서 얻은 각 조성의 소결체에 대한 임피던스 측정에서 입자 영역과 입계 영역의 전형적인 임피던스 스펙트럼을 얻지 못했는데, 그 이유는 미세구조에서 보았듯이 기공이 많고 치밀한 구조를 갖지 못했기 때문인 것으로 생각된다. Figs. 9, 10에서 주파수가 수 kHz를 보이는 것으로 보아 반원은 입계 영역을 나

타내고 있는 것으로 보인다. 일반적으로 입자영역의 주파수는 수백 kHz 이상을 나타내는 것으로 보고되고 있다.¹⁷⁾ 입계 영역만 보이고 입자 영역은 거의 보이지 않은 것은 입자의 저항이 입계 저항에 비해 상대적으로 매우 작기 때문이다. 이렇게 큰 입계 저항이 나타난 이유는 시편내부에 많은 기공이 존재하기 때문인 것으로 사료된다. Brailsford와 Hohnke의 보고¹⁸⁾에 따르면 복소 임피던스 스펙트럼에서 입계를 나타내는 반원은 그 형태는 유지하면서 기공율이 증가함에 따라 확장된다고 하였다. Ce 첨가량이 증가할수록 전기전도도가 증가하였고 수증기 분위기에서의 수소이온 전도에 의해 전기 전도도가 높게 나타났음을 알 수 있다. Fig. 10에서 저주파 영역의 선형적 변화는 확산과 관련된 임피던스, Warburg 임피던스와 그의 병렬회로인 charge transfer 저항에 기인한 것이다.^{19,20)} 수증기 분위기에서 Warburg 임피던스의 존재는 전극과 전해질의 계면에서 전극 가까이에서 수소이온의 농도구배가 발생하여 수소이온이 확산하면서 생기는 mass transport 현상과 관계가 있음을 보여주는 것이다. 좀더 전기전도도에 대한 수증기의 영향을 쉽게 알아보기 위해 Fig. 11은 400°C에서 각 조성별 시편의 건조공기 분위기와 수증기 분위기에 대한 복소 임피던스 스펙트럼을 보여주고 있다. 수증기 분위기에서 전기전도도가 훨씬 높음을 알 수 있는데 이는 앞에서 언급했듯이 600°C 이하에서는 수소이온이 발생하여 격자 산소이온 사이를 점핑하듯이 입자 내부를 이동하기 때문에 저항이 감소하고 전기전도도가 증가하기 때문이다. 그리고 Ce 첨가량이 증가할수록 전기 전도도가 증가함을 알 수 있다.

Figs. 12와 13은 건조공기 분위기와 수증기 분위기에서

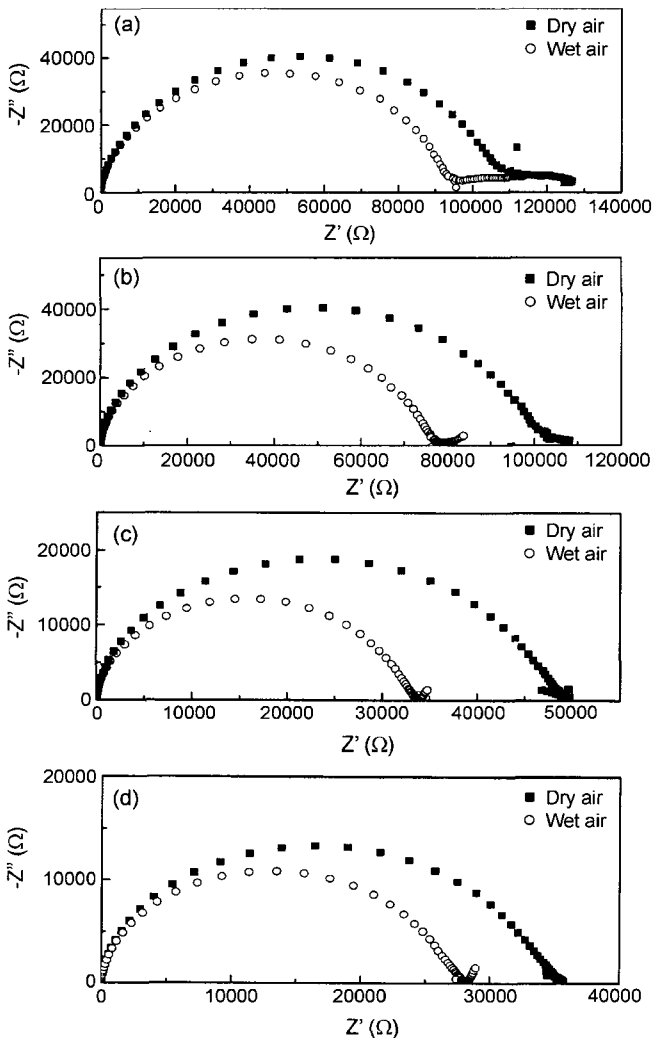


Fig. 11. Impedance spectra of (a) $\text{BaZr}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, (b) $\text{BaZr}_{0.9}\text{Ce}_{0.05}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, (c) $\text{BaZr}_{0.85}\text{Ce}_{0.1}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, and (d) $\text{BaZr}_{0.8}\text{Ce}_{0.15}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ measured at 400°C in dry and wet air atmosphere.

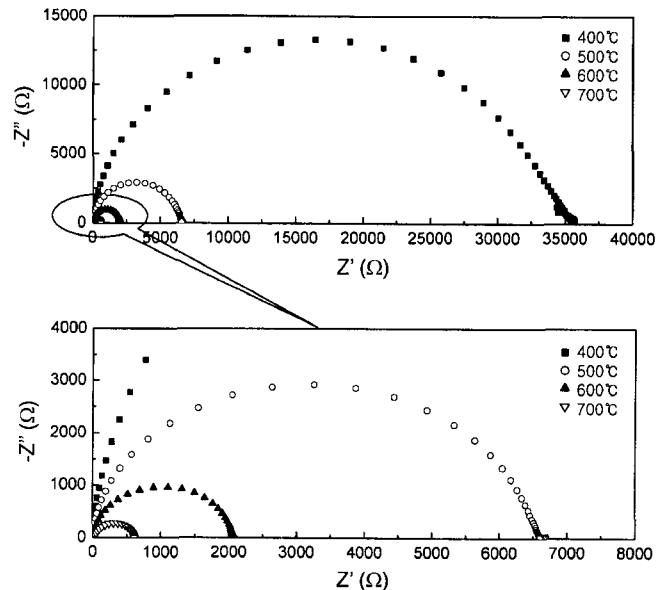


Fig. 12. Impedance spectra of $\text{BaZr}_{0.8}\text{Ce}_{0.15}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ at various temperatures in the dry air atmosphere.

REFERENCES

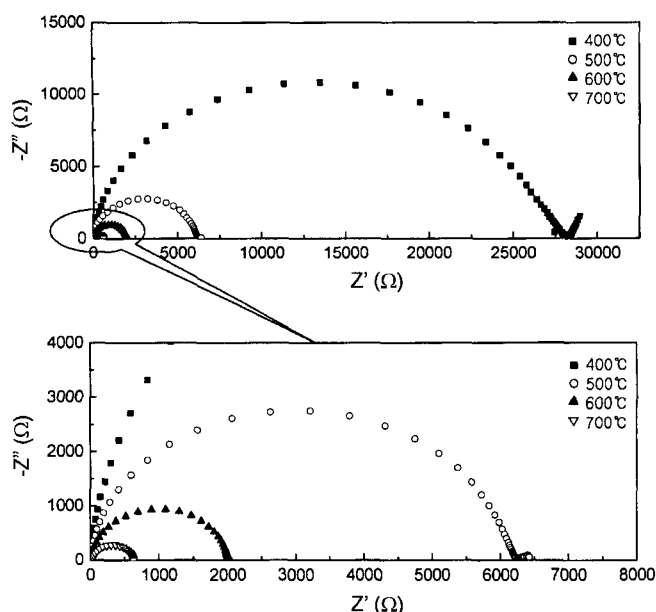


Fig. 13. Impedance spectra of BaZr_{0.8}Ce_{0.15}Yb_{0.05}O_{3-δ} at various temperatures in the wet air atmosphere.

의 온도에 따른 BaZr_{0.8}Ce_{0.15}Yb_{0.05}O_{3-δ}의 복소 임피던스 스펙트럼 나타낸 것이다. 온도가 올라갈수록 입계의 저항은 무시할 수 있을 정도로 매우 작아지고 임피던스 스펙트럼은 나타나지 않았다. Flint와 Slade¹⁹⁾에 의하면 높은 온도에서 입계에 의한 임피던스는 다른 영역(입자의 임피던스와 전극과 전해질 사이의 계면에서의 임피던스)에서의 영향이 우세하므로 분석하기 어렵다고 하였다.

4. 결 론

이상의 연구결과에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. BaZrO₃에 Ce와 Yb를 첨가하여 Zr 자리를 부분적으로 치환시켜 페로브스카이트형 수소이온 전도체를 제조하였고, X-선 회절 분석 결과 Ce 첨가량이 증가할수록 BaZrO₃의 단일상위에 Ba₃Zr₂O₇의 2차상이 형성되었음을 확인하였다.

2. 소결체의 미세구조는 기공이 많은 다공성 구조를 보였고, Ce 첨가량의 증가에 따라 소결체가 점점 치밀해졌다. 하지만 입자와 입계는 명확히 구분할 수 없었다.

3. Ce의 첨가량을 증가시킬수록 수증기 분위기와 건조 공기 분위기 모두에서 전기 전도도가 증가하였다.

4. 600°C 이하의 낮은 온도영역에서, 수증기 분위기에서의 수소이온 전도도가 나타났고 그 이상의 온도와 건조 공기 분위기에서는 주로 정공에 의해 전기전도도가 나타났다. BaZr_{0.8}Ce_{0.15}Yb_{0.05}O_{3-δ} 조성을 갖는 시편이 800°C에서 가장 높은 $1.72 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 전기전도도 값을 나타냈다.

1. H. L. Kim, S. Kim, and H. L. Lee, "Phase Formation and Proton Conduction of La_{0.6}Ba_{0.4}In_{1-y}M_yO_{3-δ} (M=Ga³⁺, Sc³⁺, Yb³⁺) System," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [6] 610-15 (2002).
2. S. C. Singhal, In Proceedings of the First International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, 1989.
3. 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** 359-63 (1981).
4. K. H. Lee, S. Kim, H. J. Lee, and H. L. Lee, "Phase Formation and Protonic Conduction of La(Ba)ScO₃ Perovskites," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [4] 993-99 (2001).
5. 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).
6. K. D. Kreuer, T. Dippel, Y. M. Baikov, and J. Maier, "Water Solubility, Proton and Oxygen Diffusion in Acceptor Doped BaCeO₃: A Single Crystal Analysis," *Solid State Ionics*, **86-88** 613-20 (1996).
7. S. M. Choi, S. Kim, and H. L. Lee, "Electrical Characteristics of BaCe_{0.9}R_{0.1}O_{3-δ} (R=La, Yb and Al) Based Perovskite Phase," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** [1] 69-79 (1999).
8. H. D. Baek, "Proton Conduction in Y₂O₃-doped SrZrO₃," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [7] 635-41 (2002).
9. K. D. Kreuer, "On the Development of Proton Conducting Materials for Technological Applications," *Solid State Ionics*, **97** 1-15 (1997).
10. N. Bonanos, K. S. Knight, and B. Ellis, "Perovskite Solid Electrolytes: Structure, Transport Properties and Fuel Cell Applications," *Solid State Ionics*, **79** 161-70 (1995).
11. S. Valkenberg, H. G. Bohn, and W. Schilling, "The Electrical Conductivity of the High Temperature Proton Conductor Ba₃Ca_{1.18}Nb_{1.82}O_{9-δ}," *Solid State Ionics*, **97** 511-15 (1997).
12. Y. Du and A. S. Nowick, "Structural Transitions and Proton Conduction in Nonstoichiometric A₃B'B''₂O₉ Perovskite-type Oxides," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** 3033-39 (1996).
13. Y. Du and A. S. Nowick, "Galvanic Cell Measurements on a Fast Proton Conducting Complex Perovskite Electrolyte," *Solid State Ionics*, **91** 85-91 (1996).
14. E. Ruiz-Trejo and J. A. Kilner, "Oxygen Diffusion and Proton Conduction in La_{1-x}Sr_xYO_{3-δ}," *Solid State Ionics*, **97** 529-34 (1997).
15. E. Ruiz-Trejo and J. A. Kilner, "Deuterium Conductivity, Diffusion and Implantation in Sr-doped LaYO₃," *Solid State Ionics*, **130** 313-24 (2000).
16. H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, K. Ozaki, and H. Suzuki, "Proton Conduction in Calcium, Strontium and Barium Zirconates," *Solid State Ionics*, **61** 65-9 (1993).
17. S. Shin, H. H. Huang, and M. Ishigame, "Proton Conduction in the Single Crystal of SrZrO₃ and SrCeO₃ Doped with Y₂O₃," *Solid State Ionics*, **40/41** 910-13 (1990).

18. A. D. Brailsford and D. K. Hohnke, "The Electrical Characterization of Ceramic Oxides," *Solid State Ionics*, **11** 133-42 (1983).
19. S. D. Flint and R. C. T. Slade, "Comparison of Calcium-doped Barium Cerate Solid Electrolytes Prepared by Different Routes," *Solid State Ionics*, **77** 215-21 (1995).
20. R. C. T. Slade and N. Singh, "Systematic Examination of Hydrogen Ion Conduction in Rare-earth Doped Barium Cerate Ceramics," *Solid State Ionics*, **46** 111-15 (1991).