

## Microstructures and Proton Conductivities of BaZrO<sub>3</sub> Modified by BaCeO<sub>3</sub>

Jong-Sung Park, Sung-Myung Lee, Dong-Wan Kim\*, Jong-Ho Lee,  
Hae-Won Lee, Heon-Jin Choi\*\*, and Byung-Kook Kim<sup>†</sup>

Center for Energy Materials Research, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

\*Nano-material Research Center, Nano Science Research Division, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

\*\*Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received March 27, 2008; Accepted April 14, 2008)

### BaCeO<sub>3</sub>가 첨가된 BaZrO<sub>3</sub>의 미세구조 및 수소이온 전도도

박종성 · 이성명 · 김동완\* · 이종호 · 이해원 · 최현진\*\* · 김병국<sup>†</sup>

한국과학기술연구원 에너지재료연구단

\*한국과학기술연구원 나노재료과학본부 나노재료연구센터

\*\*연세대학교 세라믹공학과

(2008년 3월 27일 접수; 2008년 4월 14일 승인)

#### ABSTRACT

The dense sintered bodies with >95% theoretical densities were successfully obtained from the BaZrO<sub>3</sub>, BaCeO<sub>3</sub>, Ba(Zr<sub>0.7</sub>Ce<sub>0.3</sub>)O<sub>3</sub> solid solution, and core-shell structured 0.7BaZrO<sub>3</sub>-0.3BaCeO<sub>3</sub> composite powders prepared by sol-gel methods. The activation energy of Ba(Zr<sub>0.7</sub>Ce<sub>0.3</sub>)O<sub>3</sub> solid solution calculated from the Arrhenius plot of the proton conductivities was similar to that of BaZrO<sub>3</sub>. The activation energy of core-shell structured 0.7BaZrO<sub>3</sub>-0.3BaCeO<sub>3</sub> composite, however, was much lower than that of BaZrO<sub>3</sub> or Ba(Zr<sub>0.7</sub>Ce<sub>0.3</sub>)O<sub>3</sub> solid solution, and was very similar to that BaCeO<sub>3</sub>. These results could be assigned to the Ce-rich grain boundary which was clearly observed by EDX in core-shell structured 0.7BaZrO<sub>3</sub>-0.3BaCeO<sub>3</sub> composite.

**Key words :** Proton conducting oxide, Core-Shell, BaZrO<sub>3</sub>, BaCeO<sub>3</sub>

#### 1. 서 론

가볍고 작은 수소이온이 격자 사이를 이동함으로써 전하 나르개의 역할을 하는 세라믹 수소이온 전도체는 산소이온 전도체보다 이온 이동에 필요한 활성화 에너지가 낮기 때문에 중저온에서 이온 전도도가 높아 중저온 연료전지나 수소 분리용 치밀질 세라믹 멤브레인 등에 활용이 기대 된다.<sup>1,2)</sup> 세라믹 수소이온 전도체 중 가장 활발히 연구되고 있는 조성은 페로브스카이트(perovskite) 결정 구조를 갖는 BaZrO<sub>3</sub>와 BaCeO<sub>3</sub> 계열이다.<sup>3,4)</sup> 반개로 작용하는 희토류(RE, rare earth) 원소를 Ce<sup>4+</sup> 자리에 치환한 RE-BaCeO<sub>3</sub>의 경우 수소이온 전도도는 높지만, 이산화탄소나 물에 대한 화학적 안정성이 낮다. 반면, RE-BaZrO<sub>3</sub>의 경우 이산화탄소나 물에 대한 화학적 안정성은 매우 우수하나 수소이온 전도도가 낮은 단점이 있다.<sup>5)</sup> RE-BaZrO<sub>3</sub>의 입내(grain) 수소이온 전도도는 RE-BaCeO<sub>3</sub> 보

다 우수하나, 입계(grain boundary)에서의 전도도가 낮아 전체 전도도가 낮게 나오는 것으로 알려져 있다. 이러한 RE-BaZrO<sub>3</sub> 입계의 낮은 이온 전도도 특성을 개선하기 위해 RE-BaZrO<sub>3</sub>를 핵(core)로 하고 RE-BaCeO<sub>3</sub>를 껍질(shell)로 하는 core-shell 형태의 복합체 제조가 시도된 바 있다.<sup>6)</sup> 이를 위해 액상법으로 합성한 RE-BaZrO<sub>3</sub> 분말을 RE-BaCeO<sub>3</sub> sol에 분산시키는 방법을 사용하였으며, 전도도 분석을 통해 입계의 전도도가 향상 되었다고 보고하였다. 하지만, 액상법으로 합성한 분말을 RE-BaCeO<sub>3</sub> sol에 분산시킨 공정이 하소 분말과 최종 소결체의 미세 구조 및 조성 분포에 어떠한 영향을 끼쳤는지에 대해서는 자세히 연구되지 않았으며, 측정된 수소이온 전도도에 대한 해석도 충분하지 않다.

따라서 본 연구에서는 액상법으로 BaZrO<sub>3</sub>와 BaCeO<sub>3</sub>를 합성하고 하소 분말 및 소결체 미세 구조를 분석해, 기존의 고상법을 이용한 합성과의 차이를 알아내고, 액상법으로 합성한 분말을 sol에 분산시켜 합성하는 공정이 합성 분말과 최종적인 소결체의 미세 구조 및 조성 분포, 수소이온 전도 특성에 미치는 영향을 밝히고자 한다.

<sup>†</sup>Corresponding author : Byung-Kook Kim

E-mail : bkkim@kist.re.kr

Tel : +82-2-958-5542 Fax : +82-2-958-5529

## 2. 실험 방법

Barium metal(99%, shape grains, Kojundo Chemical Lab., Japan)과 2-methoxyethanol(99.9%, Aldrich, USA)을 혼합한 Barium methoxyethoxide 용액에 Cerium acetylacetonate hydrate(C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>CeO<sub>6</sub>·xH<sub>2</sub>O, Alfa, USA)를 첨가하여 얻은 BaCeO<sub>3</sub> sol을 H<sub>2</sub>O+2-methoxyethanol과 propionic acid로 gelation하고 1000°C에서 하소하여 BaCeO<sub>3</sub> 분말을 합성하였다.<sup>7)</sup> 유사한 방법으로, Barium methoxyethoxide 용액에 Zirconium n-propoxide(70 wt% solution in 1-propanol, Aldrich, USA)을 첨가하여 얻은 BaZrO<sub>3</sub> sol을 H<sub>2</sub>O+2-methoxyethanol 혼합 용액으로 gelation하고 1000°C에서 하소하여 BaZrO<sub>3</sub> 분말을 합성하였다.<sup>8)</sup> 이 BaZrO<sub>3</sub> 분말을 위의 BaCeO<sub>3</sub> sol에 분산시킨 후 gelation

하고 1000°C에서 하소하여 BaZrO<sub>3</sub>를 BaCeO<sub>3</sub>가 감싸는 core-shell 구조의 0.7BaZrO<sub>3</sub>-0.3BaCeO<sub>3</sub> 복합 분말을 합성하였다. 한편, Barium metal, Zirconium n-propoxide, Cerium acetylacetonate hydrate를 Ba(Ce<sub>0.3</sub>Zr<sub>0.7</sub>)O<sub>3</sub> 조성에 맞게 혼합한 sol을 제조한 후 이를 gelation하고 1000°C에서 하소하여 Ba(Ce<sub>0.3</sub>Zr<sub>0.7</sub>)O<sub>3</sub> 고용체 분말을 합성하였다. 비교 분석을 위해 BaCO<sub>3</sub>(99%, High Purity chemical, Japan), CeO<sub>2</sub>(99.9%, High Purity Chemical, Japan), ZrO<sub>2</sub>(99%, Cerac, USA)를 사용하여 BaZrO<sub>3</sub> 및 BaCeO<sub>3</sub> 분말을 고상 반응법으로도 합성하였다.

합성된 분말들을 1650°C에서 2시간 동안 소결한 후 X-선 회절(X' Pert Pro MRD, PANalytical, Netherlands), 주사 전자 현미경(XL-30 FEG, FEI Co., USA), 투과 전자 현미경(Tecnai G2, FEI Co., USA), EDX(Energy Dispersive X-ray analysis) 등을 사용하여 분석하고 수증기 분압이 0.02 atm인 습한 질소 분위기에서 직류 4단자법을 이용해 수소이온 전도도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 BaZrO<sub>3</sub> 및 BaCeO<sub>3</sub> 분말의 하소 온도에 따른 X-선 회절 분석 결과이다. Sol-gel법으로 합성한 BaZrO<sub>3</sub> 및 BaCeO<sub>3</sub> 분말은 900°C에서 이차상이 다량 검출되고 1000°C에서 각각 입방정(JCPDS 06-0399) 및 사방정(JCPDS 85-2155) 단일상으로 상합성이 이루어지는 반면, 고상 반응법으로 합성한 BaZrO<sub>3</sub> 및 BaCeO<sub>3</sub> 분말은 각각 1250°C 및 1400°C에서야 단일상이 얻어진다.

Fig. 2는 Sol-gel법 및 고상 반응법으로 합성한 BaCeO<sub>3</sub> 분말의 하소 후 PSA(Particle Size Analysis) 결과이다. 가장 빈도가 높은 분말의 크기는 Sol-gel법의 경우 48 nm, 고상 반응법의 경우 258 nm이다.

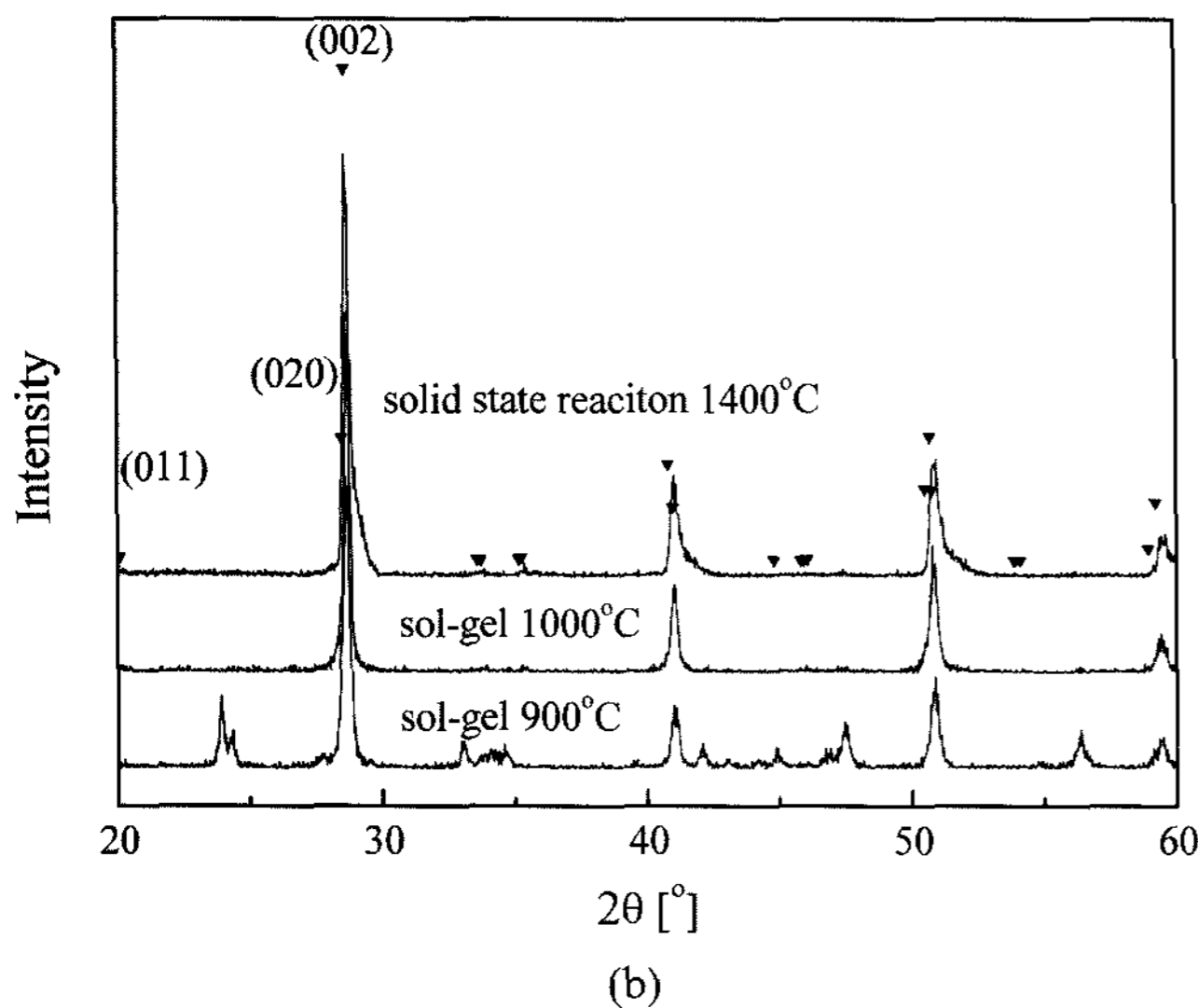
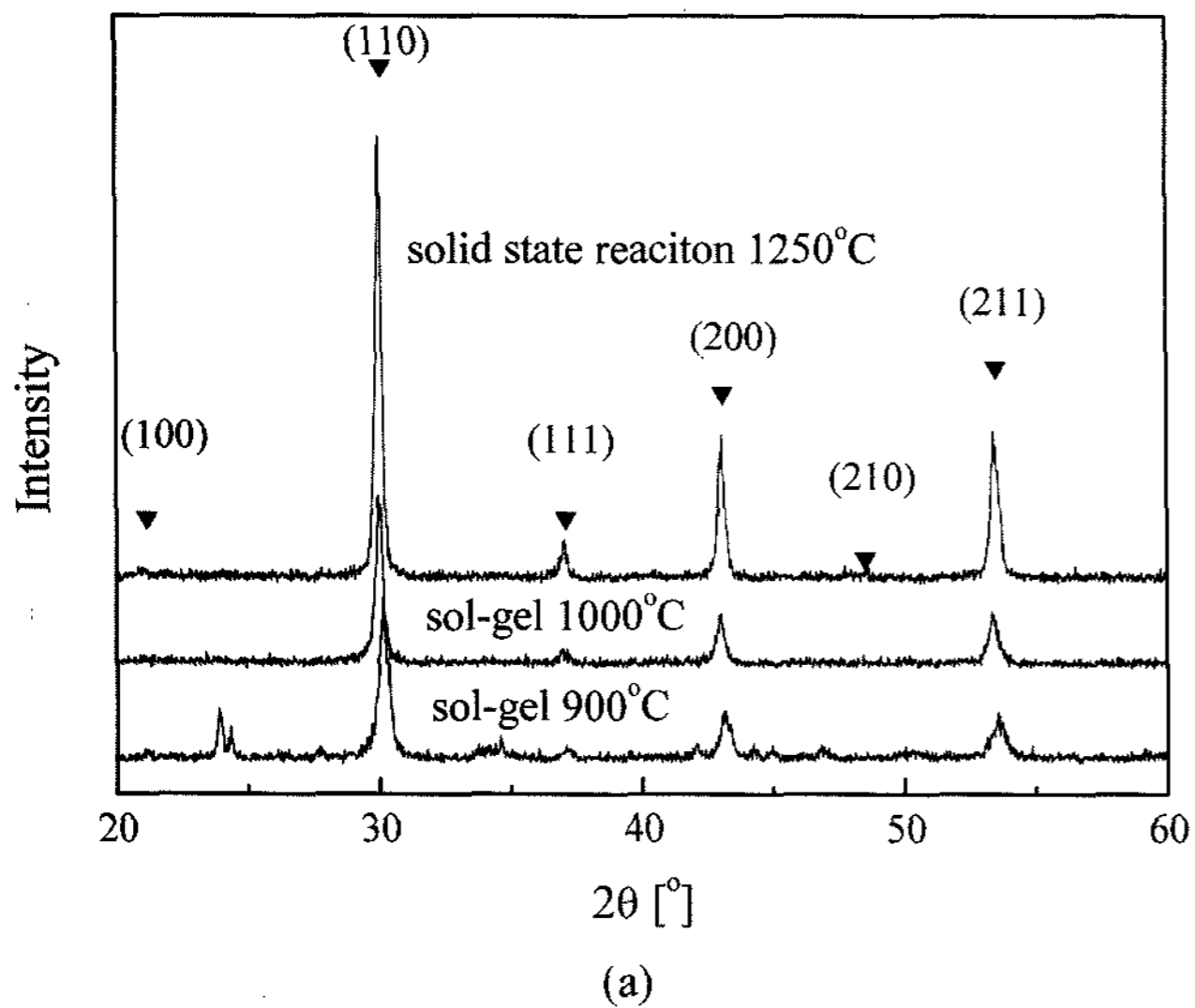


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of calcined (a) BaZrO<sub>3</sub> and (b) BaCeO<sub>3</sub> powders.

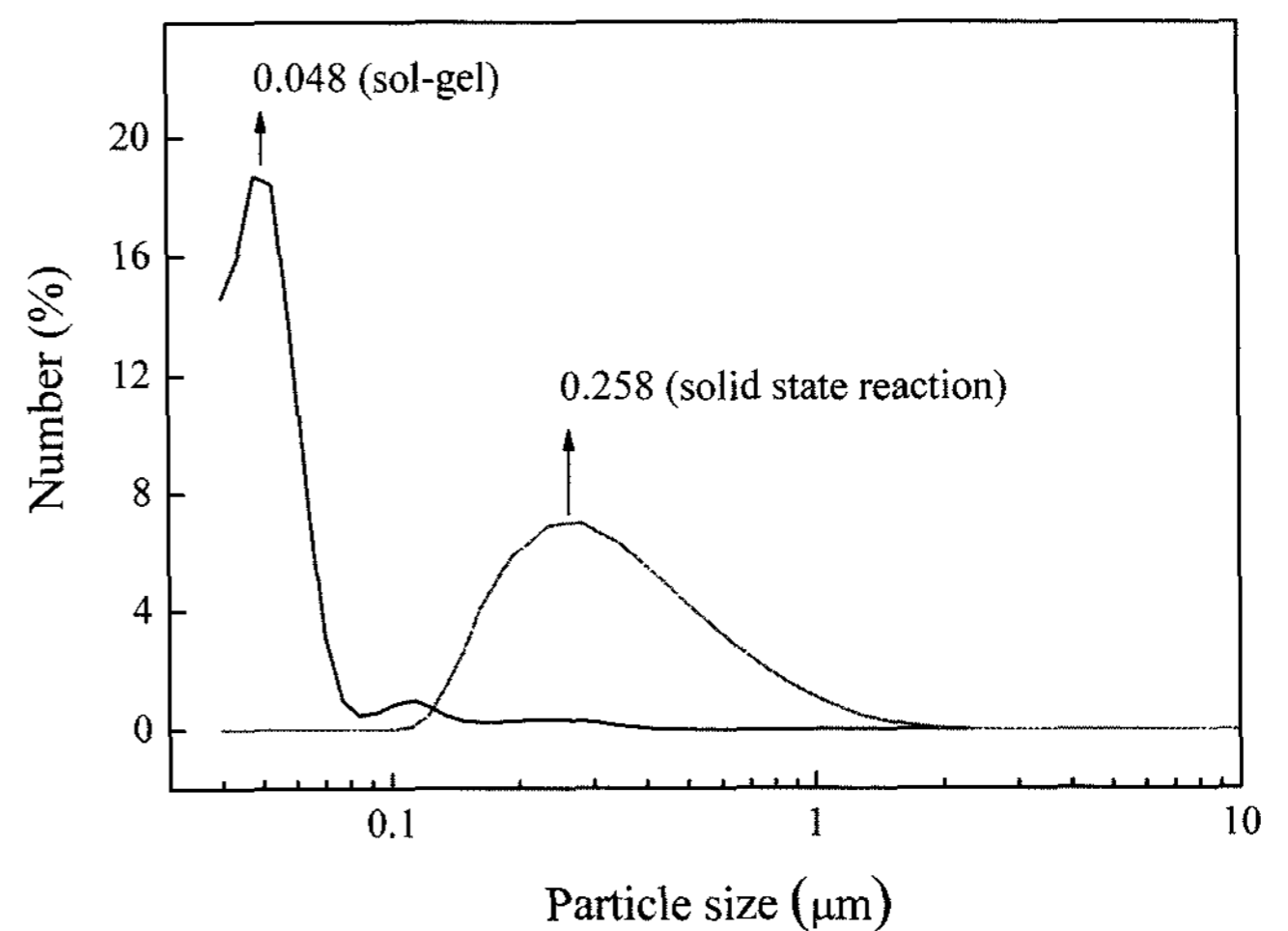
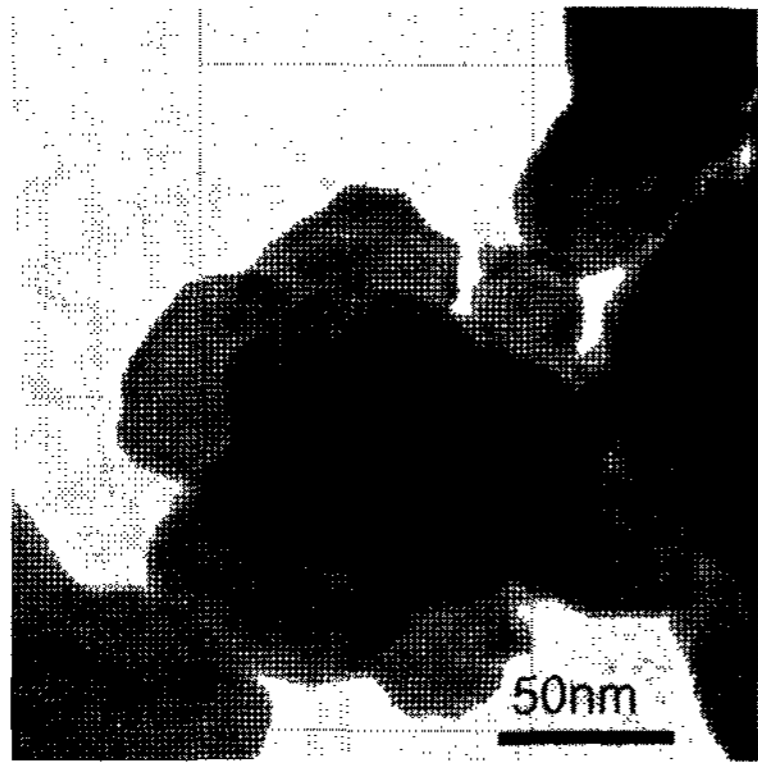
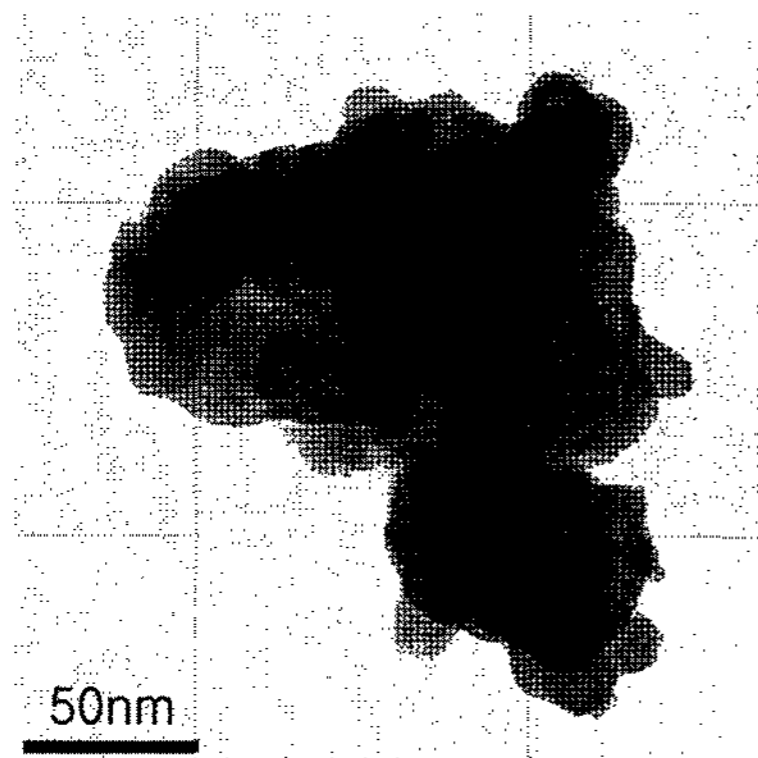


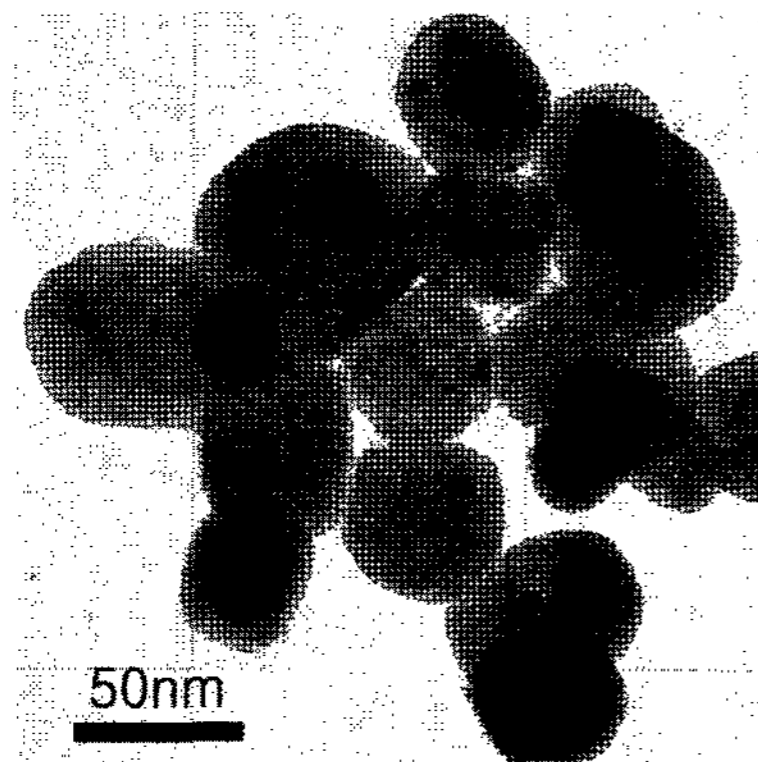
Fig. 2. Particle size analysis of BaCeO<sub>3</sub> powders prepared by sol-gel method and solid state reaction.



(a)



(b)



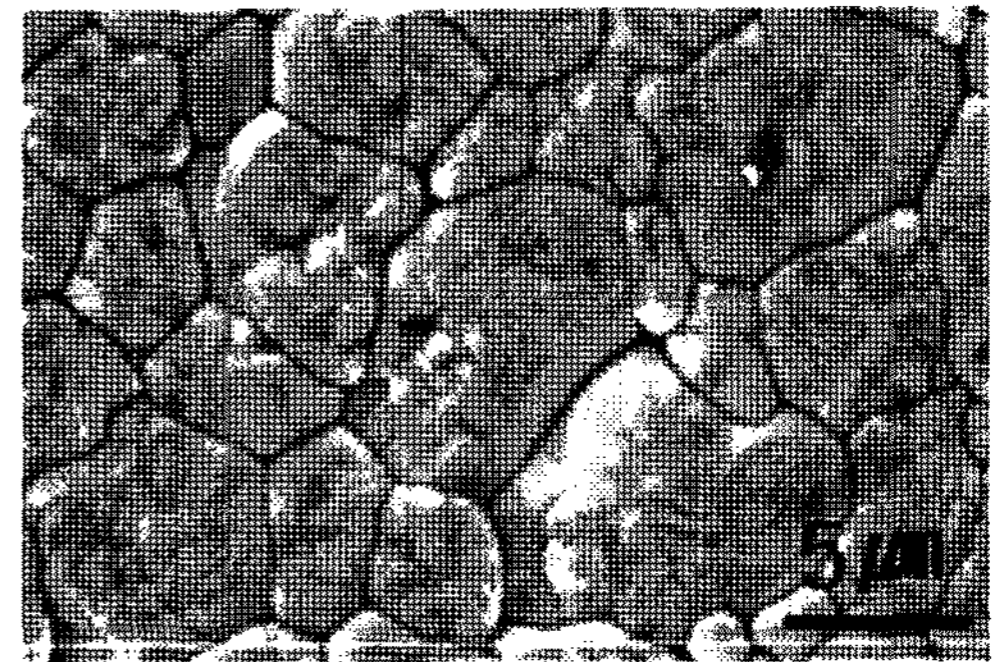
(c)

**Fig. 3.** Bright field images of a transmission electron microscope. (a)  $\text{BaCeO}_3$  powder prepared by sol-gel method, (b)  $\text{BaCeO}_3$  powder prepared by solid state reaction and, (c)  $\text{BaZrO}_3$  powder prepared by sol-gel method.

Fig. 3은 각 분말 들의 투과 전자 현미경 사진이다. Sol-gel법으로 합성한  $\text{BaCeO}_3$  분말은 PSA 결과와 유사하게 약 50 nm의 크기를 가지며 고상 반응법으로 합성한  $\text{BaCeO}_3$  분말은 매우 불규칙한 형상을 보인다. Sol-gel법으로 합성한  $\text{BaZrO}_3$  분말 역시 약 50 nm의 크기를 가지며  $\text{BaCeO}_3$ 에 비해 보다 구형에 가까운 형태를 띠는데, 이는  $\text{BaZrO}_3$ 가 등방성의 입방정 결정 구조를 갖기 때문에 보다 구형으로 성장하는 것으로 보인다.

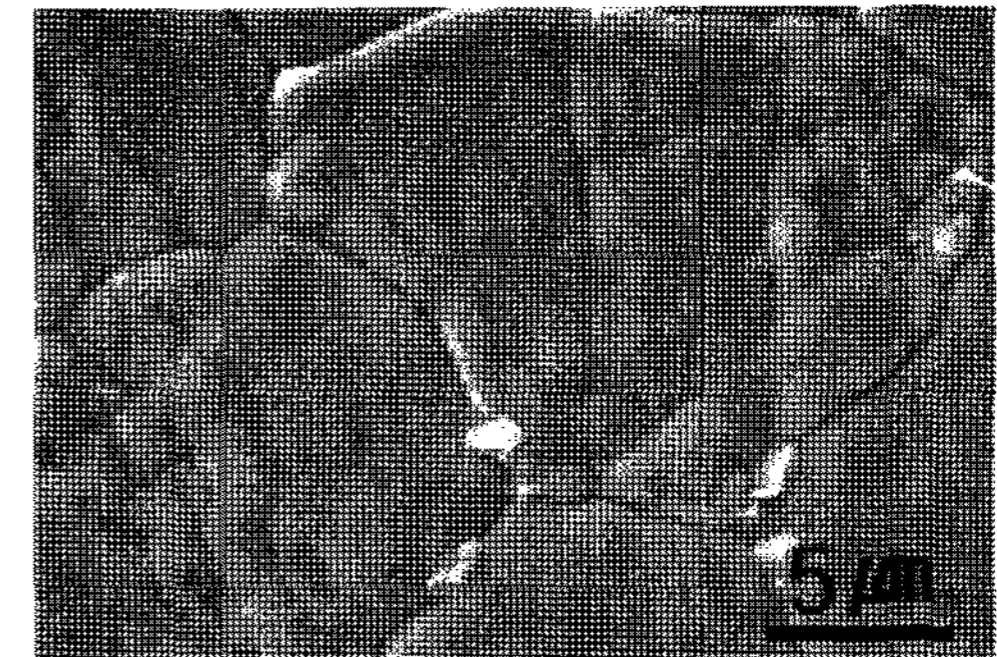


(a)

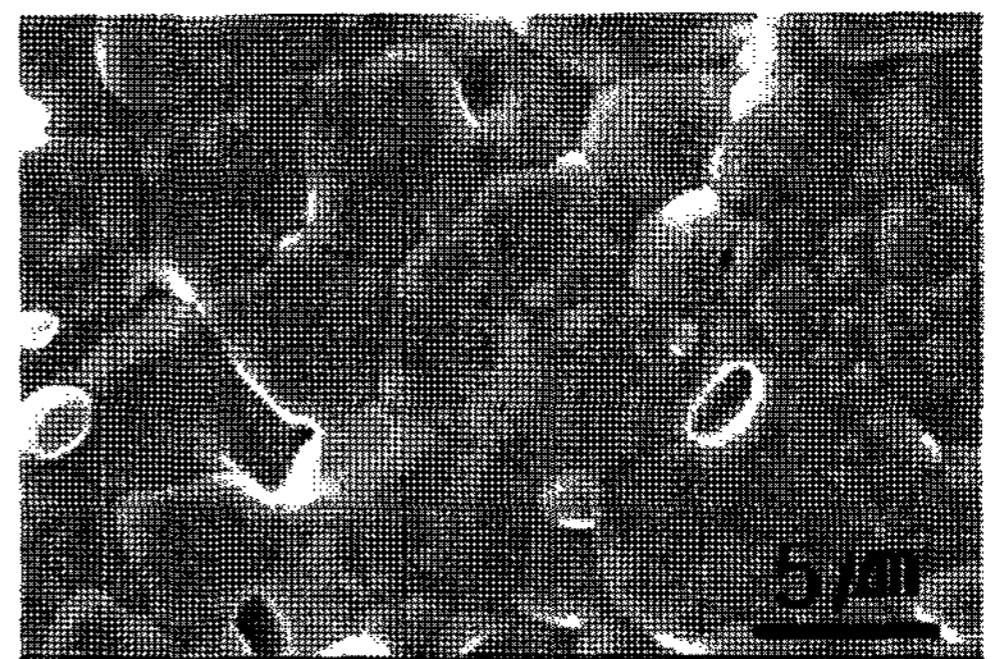


(b)

**Fig. 4.** Scanning electron micrographs of  $\text{BaZrO}_3$  sintered bodies from the powders prepared by (a) sol-gel method and (b) solid state reaction.



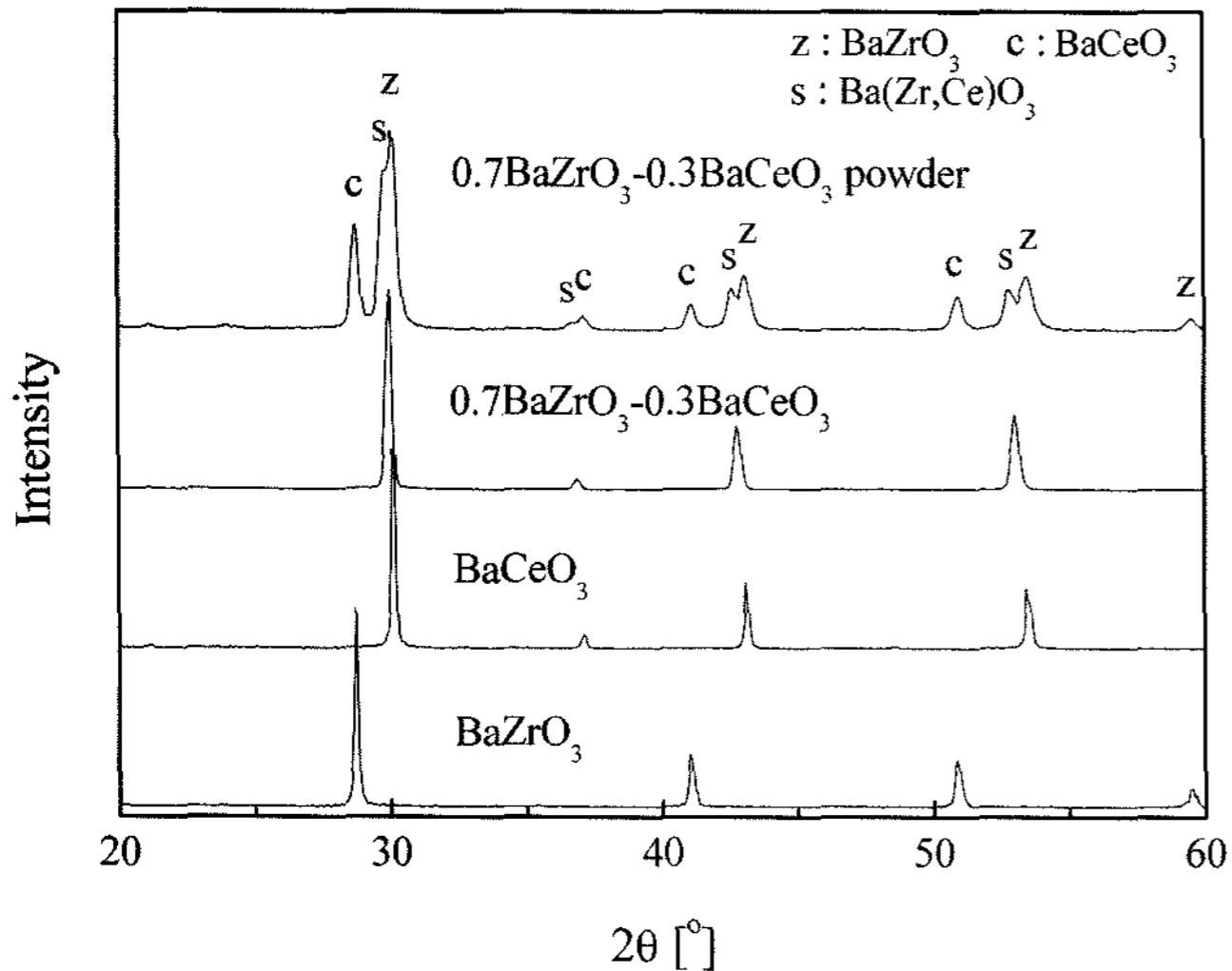
(a)



(b)

**Fig. 5.** Scanning electron micrographs of  $\text{BaCeO}_3$  sintered bodies from the powders prepared by (a) sol-gel method and (b) solid state reaction.

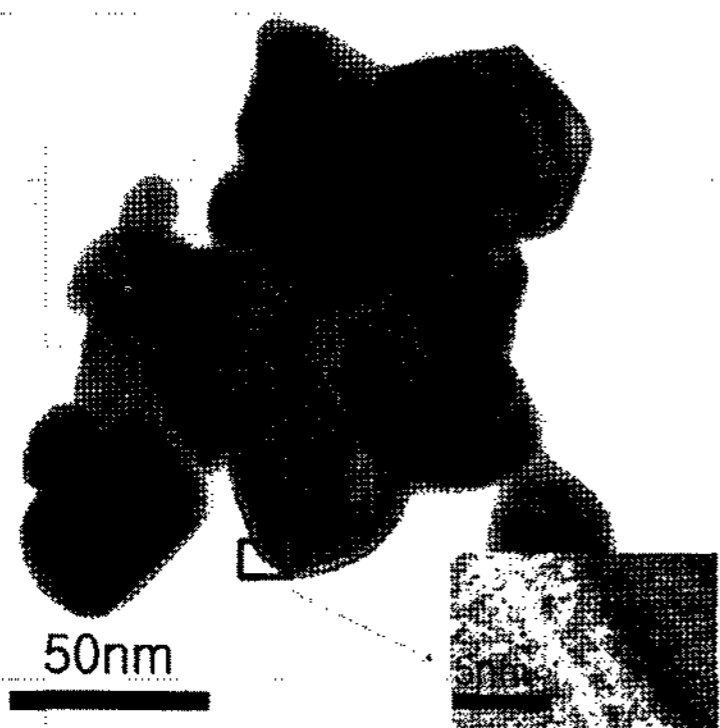




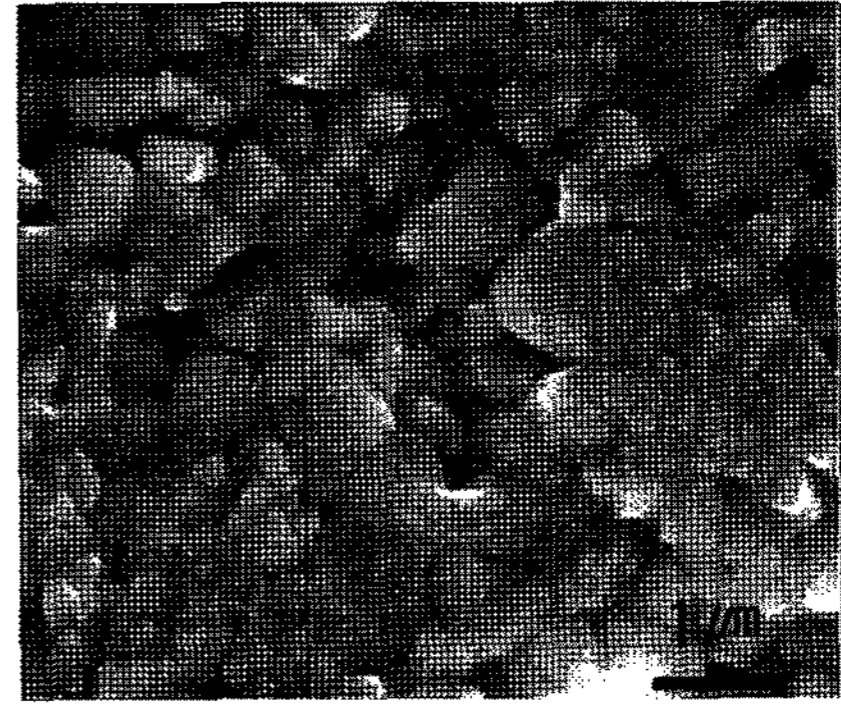
**Fig. 6.** X-ray diffraction patterns of sintered bodies from BaZrO<sub>3</sub> powder, BaCeO<sub>3</sub> powder, and core-shell structured 0.7BaZrO<sub>3</sub>-0.3BaCeO<sub>3</sub> powder. X-ray diffraction patterns of core-shell structured 0.7BaZrO<sub>3</sub>-0.3BaCeO<sub>3</sub> powder before sintering are also shown.

Figs. 4~5는 sol-gel법 및 고상 반응법으로 합성한 BaZrO<sub>3</sub> 및 BaCeO<sub>3</sub> 분말을 1650°C에서 2시간 소결한 소결체의 주사 전자 현미경 사진이다. Sol-gel법으로 합성한 BaZrO<sub>3</sub> 소결체의 평균 입경은 약 6 μm으로, 고상 반응법으로 합성한 소결체의 평균 입경인 약 4 μm에 비해 상대적으로 큰 입경을 가진다. Sol-gel법 및 고상 반응법으로 합성한 BaCeO<sub>3</sub> 소결체 역시 평균 입경이 각각 10 μm 및 4 μm으로, sol-gel법으로 합성한 소결체가 고상 반응법으로 합성한 소결체에 비해 보다 활발한 입성장이 일어났을 수 있다. 위의 네 경우 모두 95% 이상의 소결 밀도를 얻을 수 있다.

Fig. 6은 core-shell 구조 0.7BaZrO<sub>3</sub>-0.3BaCeO<sub>3</sub> 복합 분말의 소결 전후 X-선 회절 분석 결과이다. Sol-gel법으로 합성한 BaZrO<sub>3</sub> 및 BaCeO<sub>3</sub> 소결체의 결과도 함께 나타나

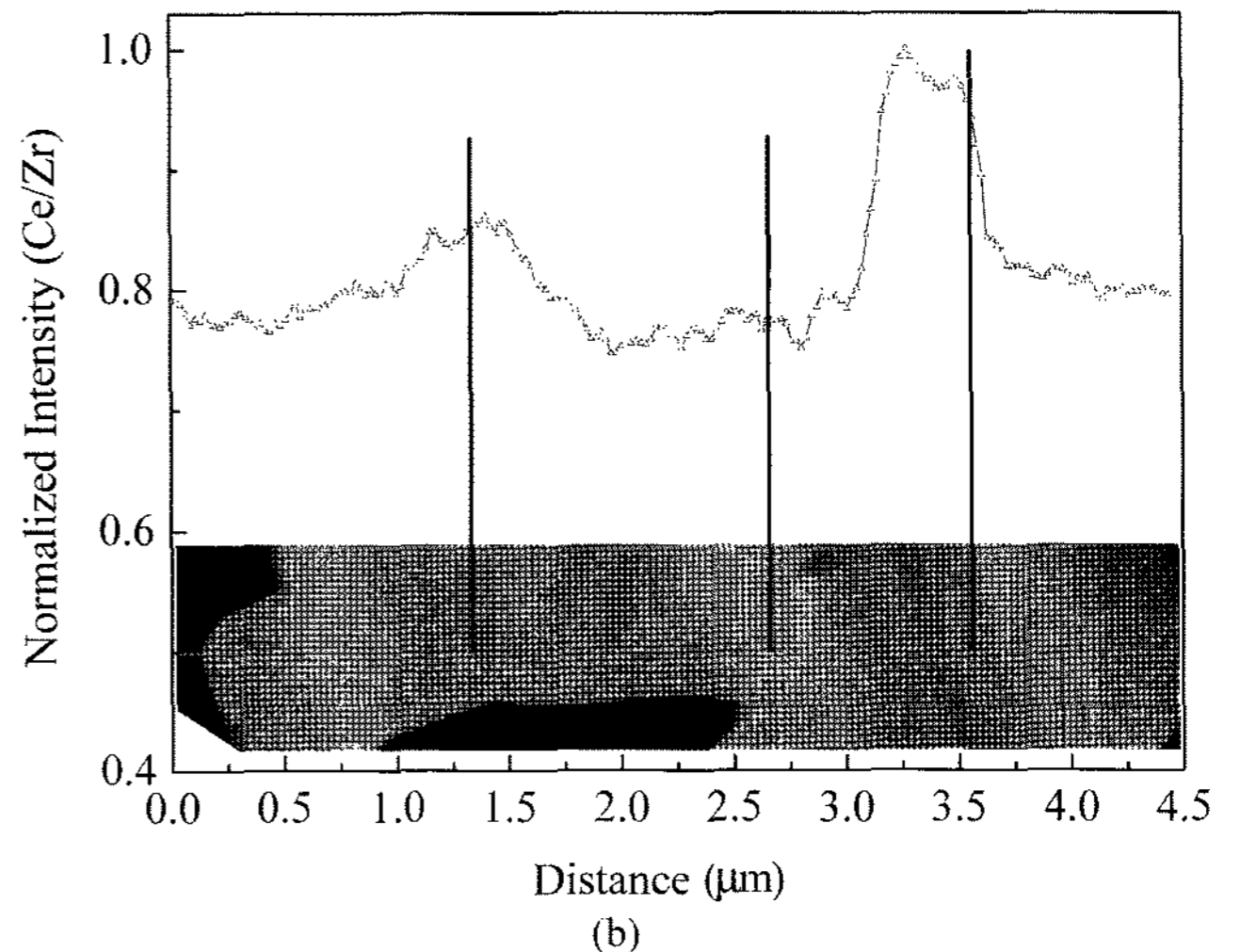
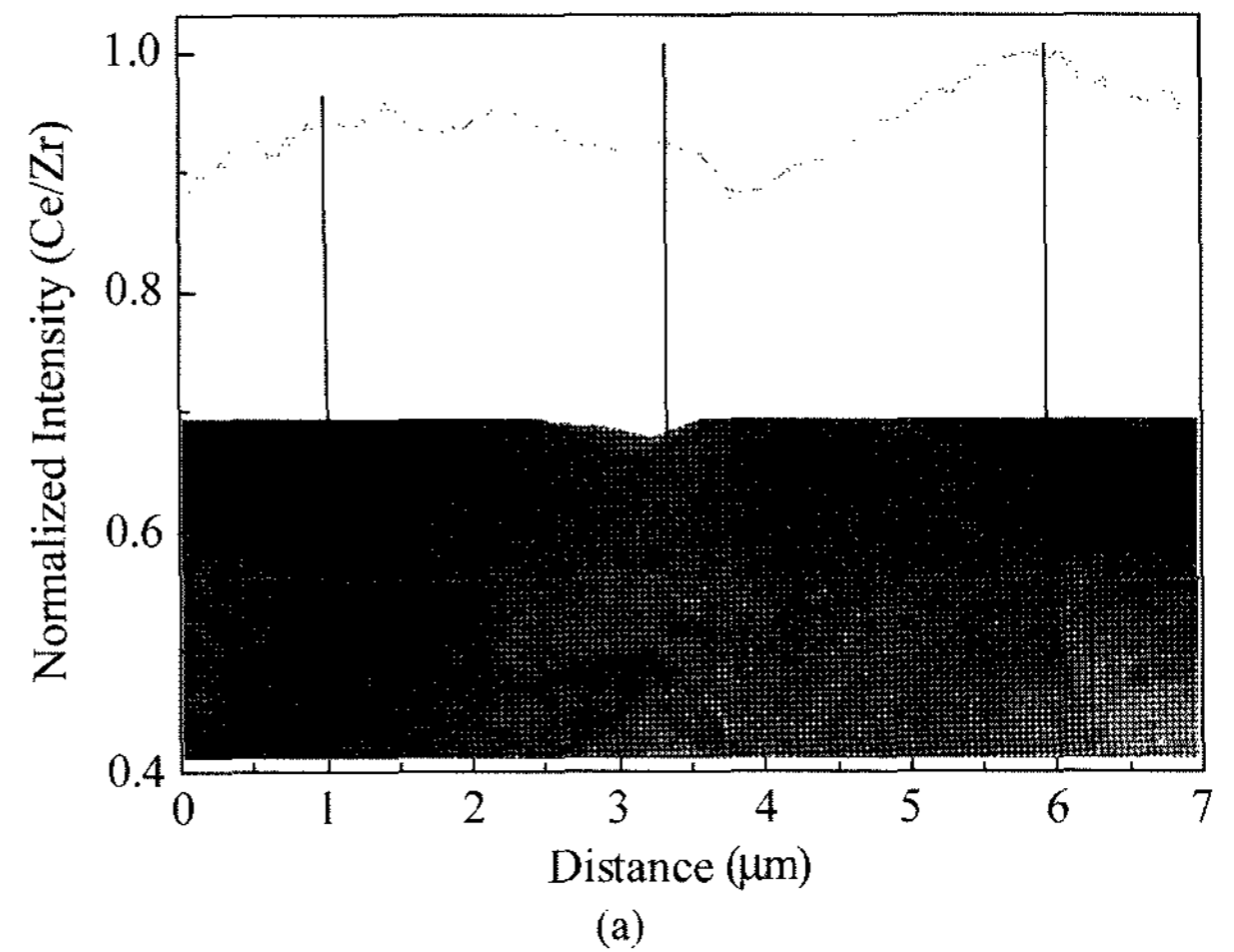


**Fig. 7.** High resolution transmission electron micrograph of core-shell structured 0.7BaZrO<sub>3</sub>-0.3BaCeO<sub>3</sub> powder.



**Fig. 8.** Scanning electron micrograph of sintered bodies from core-shell structured 0.7BaZrO<sub>3</sub>-0.3BaCeO<sub>3</sub> powder.

있다. 소결 전의 core-shell 구조 0.7BaZrO<sub>3</sub>-0.3BaCeO<sub>3</sub> 복합 분말은 단일상이 아니라 BaZrO<sub>3</sub>, BaCeO<sub>3</sub>, 그리고 BaZrO<sub>3</sub>와 BaCeO<sub>3</sub> 그 중간의 격자 상수를 갖는 Ba(Ce,Zr)O<sub>3</sub> 고용체까지 총 3가지 상이 공존함을 알 수



**Fig. 9.** EDX analysis results showing Ce/Zr normalized intensity ratio for sintered bodies from (a) Ba(Ce<sub>0.3</sub>Zr<sub>0.7</sub>)O<sub>3</sub> solid solution powder and (b) core-shell structured 0.7BaZrO<sub>3</sub>-0.3BaCeO<sub>3</sub> powder.

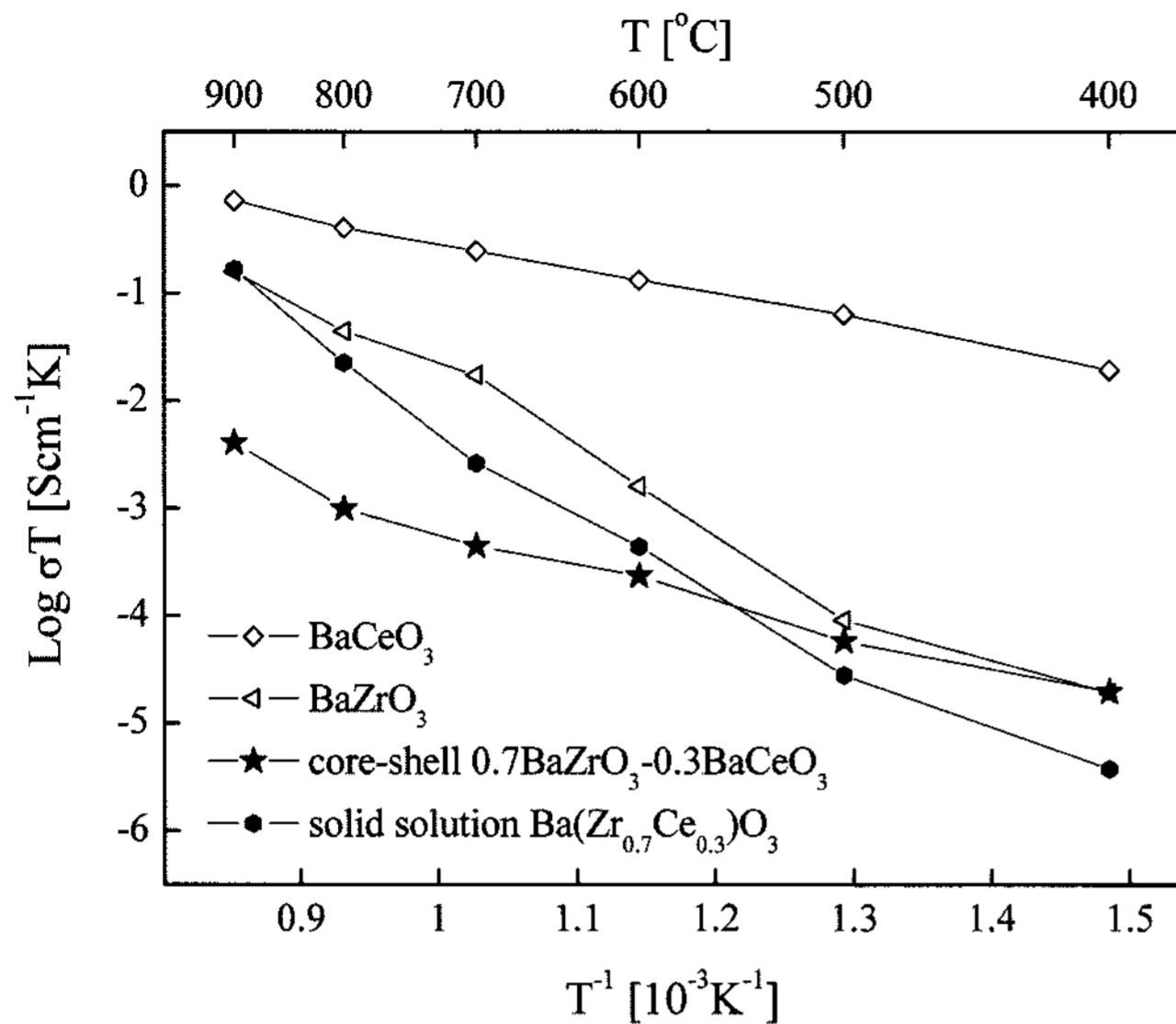


Fig. 10. Arrhenius plot of proton conductivity measured by DC 4-probe method in wet  $N_2$  ( $P_{H_2O}=0.02$  atm) for sintered bodies from core-shell structured  $0.7BaZrO_3-0.3BaCeO_3$  powder,  $Ba(Ce_{0.3}Zr_{0.7})O_3$  solid solution powder,  $BaZrO_3$  powder, and  $BaCeO_3$  powder.

있다. 하지만,  $1650^\circ C$ 에서 소결을 하고 난 후에는 단일상이 형성됨을 알 수 있다.

Fig. 7은 core-shell 구조  $0.7BaZrO_3-0.3BaCeO_3$  복합 분말의 투과 전자 현미경 사진이다. 분말의 크기 및 형태는 sol-gel법으로 합성한 Fig. 3의  $BaZrO_3$  분말과 크게 다르지 않으며 분말 외곽 원자 배열의 고배율의 영상에서도 core와 shell를 구분할 수 있는 뚜렷한 경계는 발견할 수 없다. Fig. 8은 core-shell 구조  $0.7BaZrO_3-0.3BaCeO_3$  복합 분말을  $1650^\circ C$ 에서 소결한 소결체의 주사 전자 현미경 사진이다.  $1\ \mu m$  이상의 입자와  $200\sim 300\ nm$ 의 미세 입자가 공존하는 치밀한 미세구조를 보인다.

Fig. 9는 투과 전자 현미경의 EDX를 이용해 core-shell 구조의  $0.7BaZrO_3-0.3BaCeO_3$  복합 분말 및  $Ba(Ce_{0.3}Zr_{0.7})O_3$  고용체 분말을  $1650^\circ C$ 에서 소결한 소결체의 입내와 입계에서의 Ce/Zr 조성을 line scan한 결과이다.  $Ba(Ce_{0.3}Zr_{0.7})O_3$  고용체 분말을 소결한 경우 입내와 입계에 상관없이 거의 균일한 Ce/Zr 조성비가 관찰되지만 core-shell 구조의  $0.7BaZrO_3-0.3BaCeO_3$  복합 분말을 소결한 경우 입계에서의 Ce/Zr 조성비가 입내에서의 그것보다 뚜렷하게 크다. core-shell 구조의  $BaZrO_3-BaCeO_3$  복합 분말을 사용함으로써  $BaZrO_3$  소결체의 입계 조성을 선택적으로 제어할 수 있음을 시사한다.

Fig. 10은 모두 sol-gel법으로 합성한 core-shell 구조의  $0.7BaZrO_3-0.3BaCeO_3$  복합 분말,  $Ba(Ce_{0.3}Zr_{0.7})O_3$  고용체 분말,  $BaZrO_3$  분말,  $BaCeO_3$  분말을 각각  $1650^\circ C$ 에서 소결한 소결체의 수소이온 전도도에 대한 아레니우스 도식(Arrhenius plot)이다. 이온 전도도는 식(1)과 같이 전하 나

르개의 농도와 이동도의 함수로 표현할 수 있다.<sup>9)</sup>

$$\sigma = (A/T)\exp(-E/kT) \quad (1)$$

여기서  $E$ 는 활성화 에너지이며,  $A$ 는 전하 나르개의 농도에 비례하는 상수이다. Fig. 10에서 수소이온 전도도가 기존의 받개가 치환된  $BaCeO_3$ 나  $BaZrO_3$ 에 비해 매우 낮음을 알 수 있다. 전도도는 전하 나르개의 농도에 비례하는데, Y, Sc, Yb 등 받개로 작용해 산소 공공 및 수소 이온을 생성하는 3가 양이온을 치환하지 않았기 때문에 전하 나르개의 농도가 낮아 본래 조성의 수소 이온 전도도 값을 충분히 발현하지 못한 것으로 보이며, 이는 Core-shell 조성의 전도도 값이  $BaZrO_3$ 보다 작게 나오는 한 원인으로 작용한 것으로 보인다.

반면, 온도에 따른 수소이온 전도도의 변화는 전하 나르개인 수소이온의 농도 보다는 이동도의 변화에 큰 영향을 받게 된다. 특히 저온 영역에서는 입내보다는 입계의 전도 특성에 더 큰 영향을 받기 때문에 저온에서의 활성화 에너지는 입계의 이동도 특성에 의해 결정된다.  $BaZrO_3$ 의 활성화 에너지가  $BaCeO_3$  보다 크며, 이는  $BaZrO_3$ 의 입계 저항이 상대적으로 크음을 의미한다.  $Ba(Ce_{0.3}Zr_{0.7})O_3$  고용체는  $BaZrO_3$ 와 유사한 활성화 에너지를 갖는 반면, core-shell 구조의  $0.7BaZrO_3-0.3BaCeO_3$  복합 분말로부터 얻은 소결체는 오히려  $BaCeO_3$ 와 유사한 활성화 에너지를 갖는다. Core-shell 구조의  $0.7BaZrO_3-0.3BaCeO_3$  복합 분말로부터 얻은 소결체의 경우 Ce-rich한 입계가 전체적인 전도 특성을 지배하기 때문에  $BaCeO_3$ 와 유사한 활성화 에너지를 갖는 것으로 해석할 수 있다.

#### 4. 결 론

Sol-gel법을 이용하여 평균 입경  $50\ nm$  이하의  $BaZrO_3$ 와  $BaCeO_3$  분말을 합성하였으며 이 분말들은 고상 반응법으로 합성한 분말보다  $250\sim 400^\circ C$  낮은  $1000^\circ C$ 에서 하소하여 단일상을 얻을 수 있었고 보다 우수한 소결 특성을 나타냈다. Sol-gel법으로 합성한  $BaZrO_3$  분말을  $BaCeO_3$  sol에 분산시킨 후 하소해 합성한 core-shell 구조의  $BaZrO_3-BaCeO_3$  분말을 합성하였으며 이로부터 얻은 소결체는 동일한 조성의  $Ba(Zr,Ce)O_3$  고용체 상으로 합성한 분말로부터 얻은 소결체에 비해 입계에 상대적으로 Ce이 더 많이 분포함을 확인하였다. 이러한 입계 조성의 변화는 수소이온 전도도에도 영향을 끼쳐, core-shell 구조의  $BaZrO_3-BaCeO_3$  분말로부터 얻은 소결체는 동일한 조성의  $Ba(Zr,Ce)O_3$  고용체 상으로 합성한 분말로부터 얻은 소결체에 비해 현저히 낮은,  $BaCeO_3$ 와 유사한 활성화 에너지를 가졌다. 이와 같은 수소이온 전도체의 입계 조성 제어 기술은 보다 유용한 받개가 첨가된  $BaZrO_3$ 에 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

### Acknowledgment

본 연구는 지식경제부에서 시행한 에너지·자원 기술개발 사업에 의하여 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

### REFERENCES

1. H. Iwahara, Y. Asakura, K. Katahira, and M. Tanaka, "Prospect of Hydrogen Technology using Proton-conducting Ceramics," *Solid State Ionics*, **168** 299-310 (2004).
2. H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, and N. Maeda, "Proton Conducting in Sintered Oxides and Its Application to Steam Electrolysis for Hydrogen Production," *Solid State Ionics*, **3-4**, 359-63 (1981).
3. K. D. Kreuer, "Proton Conductivity: Materials and Applications," *Chem. Mater.*, **8** 610-41 (1996).
4. K. D. Kreuer, "On the Development of Proton Conducting Materials for Technological Applications," *Solid State Ionics*, **97** 1-15 (1997).
5. K. D. Kreuer, "Proton Conducting Oxides," *Annu. Rev. Mater. Research*, **33** 333-59 (2003).
6. C. D. Savaniu, J. C.-Vazquez, and J. T. S. Irvine, "Investigation of Proton Conducing BaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub>:BaCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub> Core-Shell Structures," *J. Mater. Chem.*, **15** 598-604 (2005).
7. G. N. Glavee, R. D. Hunt, and M. Paranthaman., "Low Temperature Preparation of BaCeO<sub>3</sub> and Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> Thin Films using Sol-Gel Processing Techniques," *Mater. Res. Bull.*, **34** 817-25 (1999).
8. M. Paranthaman, S. S. Shoup, D. B. Beach, R. K. Williams, and E. D. Specht, "Epitaxial Growth of BaZrO<sub>3</sub> Films on Single Crystal Oxide Substrates using Sol-Gel Alkoxide Precursors," *Mater. Res. Bull.*, **32** 1697-704 (1997).
9. A. L. Samgin, "A Statistical Theory of the Isotope Effect in Proton Conducting Oxides," *Solid State Ionics*, **176** 1837-44 (2005).