

## La(Ba)Ga(Mg)O<sub>3.8</sub>계 Perovskite 산화물의 생성상 및 산소이온전도

이기태 · 김 신\* · 이홍림

연세대학교 세라믹공학과

\*연세대학교 산업기술연구소

(1999년 5월 28일 접수)

### Phase Formation and Oxygen Ion Conduction of La(Ba)Ga(Mg)O<sub>3.8</sub> Perovskite Oxide System

Ki Tae Lee, Shin Kim\* and Hong Lim Lee

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

\*Engineering Research Institute, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received May 28, 1999)

#### 초 록

La(Ba)Ga(Mg)O<sub>3.8</sub>계 perovskite 산화물의 생성상과 산소이온전도 특성을 연구하였다. La<sup>3+</sup> 이온자리에 대한 Ba<sup>2+</sup> 이온의 고용한계 이상에서는 2차상으로 BaLaGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub>과 BaLaGaO<sub>4</sub>이 생성되었다. La<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3.8</sub> 조성은 800°C에서 0.1 S/cm의 높은 산소이온전도도를 나타내었다. 또한 산소이온전도의 활성화에너지가 온도에 의존하여 변화하였으며, 고온보다 저온에서 높은 값을 나타내었다.

#### ABSTRACT

Phase formation and oxygen ion conduction of La(Ba)Ga(Mg)O<sub>3.8</sub> system was studied. BaLaGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> and BaLaGaO<sub>4</sub> formed as a secondary phase above the solubility limit of Ba<sup>2+</sup> in La<sup>3+</sup> sites. The oxygen ionic conductivity of La<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3.8</sub> was 0.1 S/cm at 800°C. The activation energy of the oxygen ion conduction was dependent on temperature. This value was higher at low temperatures than at high temperatures.

**Key words :** Oxygen ion conduction, La(Ba)Ga(Mg)O<sub>3.8</sub> system, Secondary phase, Activation energy

#### 1. 서 론

세라믹 연료전지(ceramic fuel cell)나 산소센서 등의 전해질 재료로 응용되고 있는 산소이온전도체에서는 고온에서 산소이온 빈자리(oxygen ion vacancy)를 이용한 산소이온전도가 일어나며, 일반적으로 형석 구조를 갖는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 안정화 ZrO<sub>2</sub>(YSZ)나 CeO<sub>2</sub>계가 높은 산소이온전도도를 나타낸다고 알려져 있다.<sup>1)</sup> 그러나 YSZ를 세라믹 연료전지의 전해질로 사용할 경우에는 1000°C의 고온에서 운전하기 때문에 분리판과 같은 다른 구성요소들도 세라믹으로 제조해야 하는 단점이 있다. 한편 CeO<sub>2</sub>계는 낮은 산소 분압하에서 전자 전도성을 나타낸다.<sup>2)</sup> 따라서 넓은 산소 분압하에서 순수한 이온전도 영역을 가지며 낮은 온도에서도 높은 산소이온전도도를 나타내는 새로운 물질의 개발이 요구되고 있는데, 최근 들어 perovskite 구조를 갖는 산화물에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>3,4)</sup> 결정 격자 내에 다양한 원소의 치환이 가능한 perovskite

구조(ABO<sub>3</sub>)는 A와 B자리에 산소이온전도에 큰 영향을 미치는 산소이온 빈자리를 생성시키는 저원자가 양이온의 첨가가 쉽다는 장점을 갖고 있다. 이러한 perovskite 산화물 중에서도 LaGaO<sub>3</sub>계에 대해서는 Ishihara<sup>5)</sup> 등이 보고한 이래, 지금까지 많은 연구가 이루어지고 있다.<sup>6-10)</sup> LaGaO<sub>3</sub>계는 넓은 산소 분압에 걸쳐서 높은 산소이온전도성을 나타내며,<sup>11-13)</sup> 장기적으로도 안정적인 산소이온전도도를 유지하고<sup>14)</sup> 또한 세라믹 연료전지의 응용에서 중요한 요소 중의 하나인 열팽창계수가 YSZ보다 다소 큰 장점을 갖고 있다.<sup>15)</sup> 또한 LaGaO<sub>3</sub>계 전해질을 이용한 출력평가에서 높은 출력이 보고되고 있는 등<sup>16-19)</sup> 앞으로 대체전해질로 응용될 가능성이 매우 높다. 그러나 지금까지 연구된 결과는 산소이온 빈자리를 생성하기 위해서 La<sup>3+</sup> 이온자리에 Sr<sup>2+</sup> 이온을 Ga<sup>3+</sup> 이온자리에 Mg<sup>2+</sup> 이온을 첨가한 보고가 대부분이고 Ba<sup>2+</sup> 이온의 첨가 효과에 대한 보고는 아주 적은 편이다. 따라서 이번 연구에서는 LaGaO<sub>3</sub>계 산화물의 La<sup>3+</sup> 이온자리에 Ba<sup>2+</sup> 이온, Ga<sup>3+</sup> 이

온자리에 Mg<sup>2+</sup> 이온을 첨가한 조성에서 양이온의 첨가에 따른 생성상을 X선 회절 분석법으로 분석하고, 직류 4단자법으로 전기전도도를 측정하여 양이온의 첨가량에 따른 산소이온전도도의 변화를 관찰하였다. 또한 산소이온전도도 결과로부터 활성화에너지의 온도에 대한 의존성을 고찰하였다.

## 2. 실험방법

Table 1에서 나타난 비와 같이 원하는 조성이 되도록 정량된 각각의 상용 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말(High Purity Chemicals, 순도 99.9%), Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말(High Purity Chemicals, 순도 99.9%), BaCO<sub>3</sub> 분말(High Purity Chemicals, 순도 99.9%), MgO 분말(High Purity Chemicals, 순도 99.99%)을 석영유발을 사용하여 3시간동안 혼합하였다. 혼합된 분말을 금형을 이용하여 성형한 후 1100°C에서 5시간동안 하소하였다. 하소한 성형체를 다시 석영유발을 사용하여 분쇄하고 2시간 동안 습식과 건식 분쇄과정을 거친 후 예비 성형을 한 다음 20,000 psi의 압력으로 정수압 성형하여 막대형(40×6×30 mm) 시편을 제조하였다. 이렇게 제조된 성형체를 공기 분위기하에 1500°C에서 10시간동안 소결하였다. 제조한 소결체의 상분석은 X-ray 회절분석기(Rigaku, Rint 2700, Japan)를 사용하여 2θ=20~80° 범위에서 4 degree/min의 속도로 측정하였으며, 전기전도도는 tube형 전기로에서 질소 가스를 흘려주면서 직류 4단자법으로 400°C~1200°C의 범위에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 생성상 분석

La<sup>3+</sup> 이온자리에 Ba<sup>2+</sup> 이온을 10 at% 첨가하고 Ga<sup>3+</sup> 이온자리에 Mg<sup>2+</sup> 이온을 20 at%까지 첨가한 조성의 생성상에 대한 XRD분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 모

Table 1. The Compositions for Measurement

Sample notation	Composition
LBGm-1000	La <sub>0.9</sub> Ba <sub>0.1</sub> GaO <sub>3.8</sub>
LBGm-1005	La <sub>0.9</sub> Ba <sub>0.1</sub> Ga <sub>0.95</sub> Mg <sub>0.05</sub> O <sub>3.8</sub>
LBGm-1010	La <sub>0.9</sub> Ba <sub>0.1</sub> Ga <sub>0.9</sub> Mg <sub>0.1</sub> O <sub>3.8</sub>
LBGm-1015	La <sub>0.9</sub> Ba <sub>0.1</sub> Ga <sub>0.85</sub> Mg <sub>0.15</sub> O <sub>3.8</sub>
LBGm-1020	La <sub>0.9</sub> Ba <sub>0.1</sub> Ga <sub>0.8</sub> Mg <sub>0.2</sub> O <sub>3.8</sub>
LBGm-0020	LaGa <sub>0.8</sub> Mg <sub>0.2</sub> O <sub>3.8</sub>
LBGm-0520	La <sub>0.95</sub> Ba <sub>0.05</sub> Ga <sub>0.8</sub> Mg <sub>0.2</sub> O <sub>3.8</sub>
LBGm-1520	La <sub>0.85</sub> Ba <sub>0.15</sub> Ga <sub>0.8</sub> Mg <sub>0.2</sub> O <sub>3.8</sub>
LBGm-1525	La <sub>0.85</sub> Ba <sub>0.15</sub> Ga <sub>0.75</sub> Mg <sub>0.25</sub> O <sub>3.8</sub>

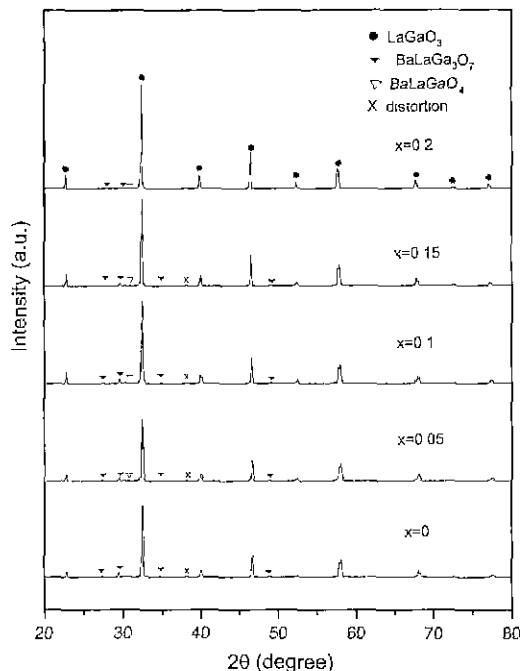


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of La<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>Ga<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O<sub>3.8</sub> (x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2).

든 조성에서 LaGaO<sub>3</sub>(JCPDS 24-1102)이외의 2차상을 관찰할 수 있었으나, Mg<sup>2+</sup> 이온의 첨가량이 가장 많은 La<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3.8</sub>(LBGM-1020) 조성에서는 2차상 peak의 강도가 trace 정도로 매우 낮은 결과를 나타내었으며, 이 조성은 단일상에 가까운 것으로 보인다. 또한 Mg<sup>2+</sup> 이온을 첨가하지 않은 La<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>GaO<sub>3.8</sub>(LBGM-1000) 조성이나 Mg<sup>2+</sup> 이온을 첨가한 조성에서 관찰된 2차상의 peak가 일치하는 것으로부터 생성된 2차상은 Mg<sup>2+</sup> 이온을 포함하지 않으며, Ba<sup>2+</sup> 이온을 포함하는 화합물일 것으로 생각된다. 분석결과 생성된 2차상은 BaLaGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub>(JCPDS 24-0107) 및 BaLaGaO<sub>4</sub>으로 생각된다. 그러나 BaLaGaO<sub>4</sub>의 결정구조에 대한 보고는 아직 없으며, peak의 위치가 SrLaGaO<sub>4</sub>(JCPDS 24-1208)의 peak 위치와 유사한 것으로부터 BaLaGaO<sub>4</sub>일 것으로 추정되며 앞으로 이에 대한 연구가 필요하다고 생각된다. Sr<sup>2+</sup> 이온 및 Mg<sup>2+</sup> 이온을 첨가한 La(Sr)Ga(Mg)O<sub>3,8</sub>계(LSGM계)에서도 첨가물의 고용한계 이상에서는 SrLaGaO<sub>4</sub> 및 SrLaGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub>이 2차상으로 생성되며,<sup>11)</sup> 이번 연구로 La(Ba)Ga(Mg)O<sub>3,8</sub>계(LBGM계)에서도 유사한 결과가 나타나는 것을 알 수 있었다. 또한 생성된 2차상에 첨가한 Mg<sup>2+</sup>가 포함되지 않은 결과로부터 Mg<sup>2+</sup> 이온은 LaGaO<sub>3</sub>구조의 Ga<sup>3+</sup> 이온자리에 고용되는 것으로 생각된다. 치환 고용된 Mg<sup>2+</sup> 이온은 산소이온 빈자리를 생성하여 산소이온전도도를 높이는 역할을 하게 되며, 이는 3.2항의 산소이온전

도도에서 설명하기로 한다.

Mg<sup>2+</sup> 이온을 첨가하지 않은 La<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>GaO<sub>3.8</sub> 조성에서도 Ba<sup>2+</sup> 이온을 포함하는 2차상이 생성되는 결과로부터 Ga<sup>3+</sup> 이온자리에 다른 이온이 첨가되지 않은 조건에서 LaGaO<sub>3</sub> 구조의 La<sup>3+</sup> 이온 자리에 대한 Ba<sup>2+</sup> 이온의 고용 한계는 10 at% 이하인 것으로 생각된다. 같은 조건에서 Sr<sup>2+</sup> 이온의 고용한계가 10 at% 부근인 것<sup>12)</sup>과 비교하면 Ba<sup>2+</sup> 이온의 경우가 낮은 고용한계를 나타내며, 이는 이온 크기의 영향일 것으로 생각된다. 즉 Ba<sup>2+</sup> 이온(이온반경 1.61 Å, 배위수 12)<sup>20)</sup>이 Sr<sup>2+</sup> 이온(이온반경 1.44 Å, 배위수 12)보다 크기 때문에 La<sup>3+</sup> 이온(이온반경 1.34 Å, 배위수 12)자리에 들어가기 어렵기 때문인 것으로 생각된다. Mg<sup>2+</sup> 이온의 첨가량이 최대인 La<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3.8</sub> 조성이 단일상에 가까운 결과로부터 Mg<sup>2+</sup> 이온의 고용이 Ba<sup>2+</sup> 이온의 고용한계를 증가시키는 것으로 생각되며, Mg<sup>2+</sup> 이온의 고용량을 25 at%로 증가시키기에 따라서 Ba<sup>2+</sup> 이온의 고용량이 15 at%로 증가하는 것을 보여주는 La<sub>0.85</sub>Ba<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.75</sub>Mg<sub>0.25</sub>O<sub>3.8</sub>(LBGM-1225)의 XRD 분석결과(Fig. 2)에서도 알 수 있다. Hwang 등은 LSGM계에서 Sr<sup>2+</sup> 이온 및 Mg<sup>2+</sup> 이온의 치환고용으로 발생하는 산소이온 빈자리에 의해서 Sr<sup>2+</sup> 이온의 고용한계가 증가한다고 제안하였지만,<sup>13)</sup> 이에 대한 구체적인 설명은 제시하지 못하였다.

Fig. 3은 Mg<sup>2+</sup> 이온의 첨가량을 20 at%로 고정하고 Ba<sup>2+</sup> 이온의 첨가량을 증가시킨 조성의 XRD 분석결과

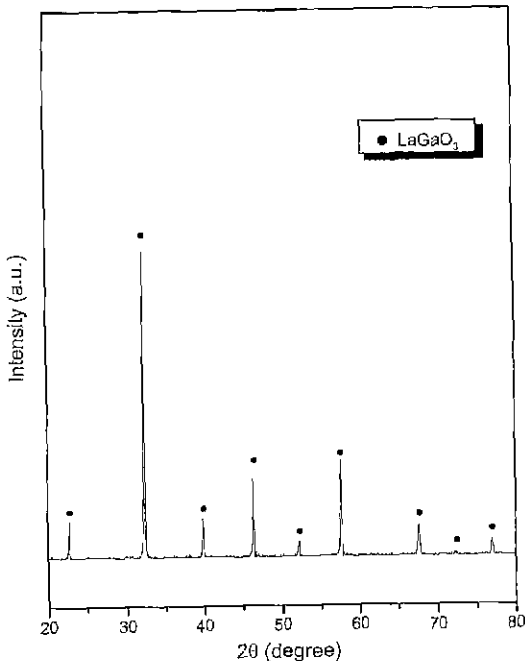


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of La<sub>0.85</sub>Ba<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.75</sub>Mg<sub>0.25</sub>O<sub>3.8</sub>

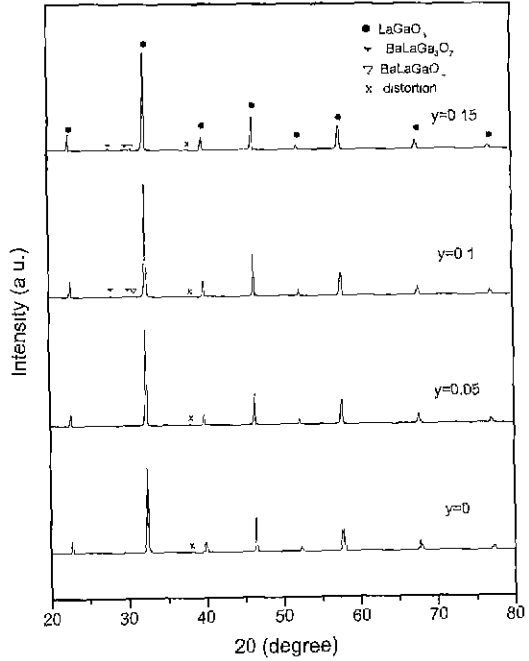


Fig. 3. x-ray diffraction patterns of La<sub>1-y</sub>Ba<sub>y</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3.8</sub> (y=0, 0.05, 0.1, 0.15).

이다. 앞서 언급한 La<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3.8</sub> 조성 외에 La<sub>0.85</sub>Ba<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3.8</sub>(LBGM-1520)조성에서도 trace 정도의 2차상이 생성됨을 확인하였지만 그 이하의 조성에서는 단일상을 얻을 수 있었다. 이상의 결과에서 Mg<sup>2+</sup> 이온의 고용한계는 20 at% 이상으로 10 at% 미만인 Ba<sup>2+</sup> 이온보다 높은 것과 Ba<sup>2+</sup> 이온은 Sr<sup>2+</sup> 이온보다 La<sup>3+</sup> 이온자리에 치환 고용되기 어려운 것을 알 수 있었다.

### 3.2. 산소이온전도도

Arrhenius 식인 Eq. (1)을 이용하여 La<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>Ga<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O<sub>3.8</sub>(x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2)의 산소이온전도도(σ)를 Fig. 4에 온도의 역수로 나타내었다

$$\sigma = A \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (1)$$

여기서 E<sub>a</sub>는 활성화에너지, A는 pre-exponential term 으로서 상수, k는 Boltzmann constant, T는 절대온도를 각각 나타낸다. 산소이온전도도의 측정은 질소분위기에서 측정하였으며, 이는 산소분압이 높은 영역에서 산소이온전도 이외에 hole 전도가 발생하기 때문으로, 질소분위기에서는 hole 전도도는 무시할 수 있었다. Fig 4에 나타낸 바와 같이 Mg<sup>2+</sup> 이온의 첨가량이 증가함에 따라 산소이온전도도가 증가하는 경향을 나타낸다. 이것은 Mg<sup>2+</sup> 이온이 Ga<sup>3+</sup> 이온자리에 치환 고용되어 산소이온전

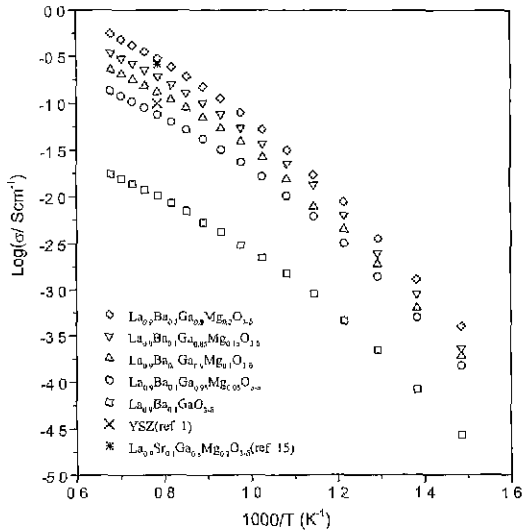


Fig. 4. Arrhenius plots of La<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>Ga<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> for (x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2) in N<sub>2</sub>

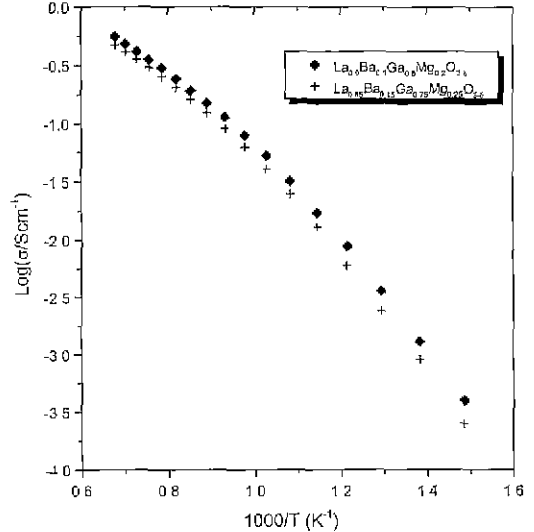
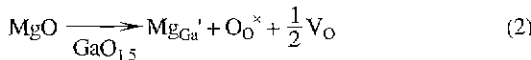


Fig. 5. Arrhenius plots of La<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> and La<sub>0.85</sub>Ba<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.75</sub>Mg<sub>0.25</sub>O<sub>3-δ</sub> in N<sub>2</sub>.

도도를 증가시키는 산소이온 빈자리를 생성했기 때문으로 생각된다. 이 때 MgO 첨가에 따른 산소이온 빈자리의 생성반응식은 Eq. (2)와 같다.



한편 모든 조성에서 2차상이 생성되었음에도 Mg<sup>2+</sup> 이온을 첨가하지 않은 La<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>GaO<sub>3-δ</sub> 조성과 5 at% 첨가한 La<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.95</sub>Mg<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>(LBGM-1005) 조성의 산소이온전도도의 차이가 아주 큰 결과로부터 Mg<sup>2+</sup> 이온의 고용에 따른 산소이온 빈자리의 생성이 이온전도도의 증가에 큰 역할을 하고 있다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 앞선 생성상 분석(Fig. 1)에서 생성된 2차상에 Mg<sup>2+</sup> 이온을 포함한 화합물이 관찰되지 않은 결과와 잘 일치하는 것이다. 그러나 Fig. 5에서 보면 La<sub>0.85</sub>Ba<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.75</sub>Mg<sub>0.25</sub>O<sub>3-δ</sub> 조성이 La<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> 조성보다 산소이온 빈자리의 양이 많음에도 불구하고 산소이온전도도 값은 낮는데, 이것은 첨가된 양이온의 양과 생성된 산소이온 빈자리의 양이 과도하게 많아짐에 따라 오히려 산소이온 빈자리 자체의 ordering이 발생하여 실제로 산소이온전도에 기여하는 “움직일 수 있는 산소이온 빈자리”의 수가 감소하였기 때문으로 생각된다. 또한 La<sub>0.85</sub>Ba<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.75</sub>Mg<sub>0.25</sub>O<sub>3-δ</sub> 조성이 La<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> 조성보다 저온에서의 전도도 저하가 더 큰 결과로부터 생성된 산소이온 빈자리와 고용된 저원자가 양이온과의 회합(V<sub>O</sub>-Ba<sub>La</sub>' 혹은 Mg<sub>Ga</sub>')의 증가도 산소이온전도도의 감소에 기여한 것으로 보인다. 따라서 산소이온전도에 있어서 산소이온 빈자리의 절대적인 양보다는 이동 가능한 산소이

온 빈자리의 농도가 중요한 인자임을 시사하고 있다.

La<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> 조성의 산소이온전도도는 800°C에서도 0.1 S/cm로 YSZ의 1000°C에서의 산소이온전도도와 같은 값을 나타내었다. 지금까지 LaGaO<sub>3</sub>계의 산소이온전도도는 LSGM계에 대한 연구가 주로 이루어져 왔으며, 그 이유로는 Sr<sup>2+</sup> 이온의 이온크기가 La<sup>3+</sup> 이온과 비슷하기 때문인 것으로 설명되고 있다.<sup>14)</sup> 그러나 이번 연구의 결과에 의하면 LBGM계의 산소이온전도도가 LSGM계에 버금가는 것을 알 수 있었으며, LBGM계도 YSZ를 대체하는 전해질로 응용할 수 있을 것으로 생각된다. 더욱이 LBGM계의 열팽창계수가 LSGM계보다 크다는 보고가 있으며,<sup>15,21)</sup> 연료전지에 응용하였을 경우엔 전극이나, 분리판과의 열팽창계수차이를 줄일 수 있어서 열응력 발생을 감소시키는 역할을 할 수 있을 것으로 보인다.

### 3.3. 활성화에너지의 온도의존성

Fig. 4와 Fig. 5에서의 같이 이번 연구에서 관찰된 산소이온전도도(logσ)는 온도의 역수(1/T)에 대해서 곡선으로 변화하고 있으며, 이는 산소이온전도에 필요한 활성화에너지가 온도에 의존한다는 것을 뜻한다

이와 같이 LaGaO<sub>3</sub>계의 산소이온전도도가 곡선적으로 변화하는 결과는 많이 보고되고 있다.<sup>12,14,15)</sup> 이번 연구에서는 앞 절에서 측정된 산소이온전도도 값을 2차 함수화한 후, 이를 미분하여 구한 Eq. (3)와 같이 각 조성들의 활성화에너지가 온도에 대하여 변화하는 경향을 관찰하였다.

$$E_a = \alpha + \beta T^{-1} \quad (3)$$

여기서  $\alpha$ 와  $\beta$ 는 상수값이다 Fig. 6에서 보면 각 조성은 모두 저온에서의 활성화 에너지가 고온에서보다 높은 값을 나타내었다 이와 같이 산소이온전도의 활성화에너지가 고온과 저온에서 각기 다른 값을 나타내는 결과는 안정화 지르코니아계 및  $CeO_2$ 계에서 일부 보고된 바 있다.<sup>22,23)</sup>

일반적으로 산소이온전도체의 활성화에너지는 회합 (association)이 이루어진 영역(저온 영역)과 회합이 이루어지지 않은 영역(고온 영역)으로 나누어지며, 각각의 영역은 각기 다른 활성화에너지를 나타내게 된다. 즉, 고온 영역에서는 회합이 거의 이루어지지 않은 상태이므로 이온전도에 필요한 엔탈피에는 이동엔탈피 (migration enthalpy)만이 기여하며, 저온 영역에서는 이동엔탈피 및 회합엔탈피 (association enthalpy)의 합으로 나타나게 되어 고온 영역에서보다 높은 값을 나타낸다. Fig. 6에서와 같이 이번 연구의 결과에서도 고온에서보다 저온에서 더 높은 활성화에너지 값이 얻어진 것으로부터 일반적인 경향과 일치하는 것을 알 수 있었다. 한편 고온 영역에서 측정된 활성화에너지는  $Mg^{2+}$  이온의 첨가량 변화에 대해 거의 비슷한 값을 나타내는 결과를 나타내며, 반면에 저온 영역에서는  $Mg^{2+}$  이온의 첨가량이 증가함에 따라 활성화에너지가 증가하는 경향을 나타내는데, 이는 첨가한  $Ba^{2+}$  이온이 산소이온 빈자리의 생성 및 2차상 생성에 소모된데 비하여 첨가한  $Mg^{2+}$  이온은 격자내에 모두 고용되어 저온에서 산소이온 빈자리와 회합을 이루기 때문인 것으로 생각된다.  $La_{0.9}Ba_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3.8}$  조성만이 다른 조성과 조금 다른 경향을 보이지만 이는 이 조성이 2차상이 거의 생성되지 않았기 때문인 것으로 보인다. 또한 이번 연구에서는 직류 4단자법으로 측정된 결과이므로

격자 및 2차상을 포함하는 입계의 전도도로부터 구한 활성화에너지값으로서 앞으로 2차상이 생성되지 않은 조성에서의 논의가 필요할 것으로 생각된다.

4. 결 론

$La(Ba)Ga(Mg)O_{3.8}$ 계 perovskite 산화물의  $Ga^{3+}$  이온자리에  $Mg^{2+}$  이온을 첨가했을 때  $Ba^{2+}$  이온의 고용한계 이상에서는 2차상으로  $BaLaGa_3O_7$ 과  $BaLaGaO_4$ 이 생성되었으며,  $Mg^{2+}$  이온의 첨가량이 증가함에 따라  $La^{3+}$  이온자리에  $Ba^{2+}$  이온의 고용한계가 증가하는 결과를 얻었다.

$Mg^{2+}$  이온의 첨가량이 증가함에 따라 산소이온전도도가 높아졌는데, 이는  $Mg^{2+}$  이온이  $Ga^{3+}$  이온자리에 치환 고용됨에 따른 산소이온 빈자리의 생성에 기인한다고 생각된다. 특히  $La_{0.9}Ba_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3.8}$ 의 경우 800°C에서도 0.1 S/cm의 높은 산소이온전도도를 나타냈다 따라서 이 조성은 1000°C 이하에서도 작동할 수 있는 세라믹 연료 전지의 대체 전해질로서 응용이 가능할 것으로 보인다. 한편, 산소이온전도에 필요한 활성화에너지가 저온으로 갈수록 증가하는 경향을 나타내었고, 이러한 저온 영역에서 활성화에너지의 증가는 첨가한  $Ba^{2+}$  이온,  $Mg^{2+}$  이온과 산소이온 빈자리의 회합에 의한 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 에너지자원기술개발지원센터 에너지기술학술진흥사업의 연구지원에 의해 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. N. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cells," *J. Am Ceram Soc.*, **76**(3), 563-588 (1993)
2. H. Yahiro, Y. Baba, K. Eguchi and H. Arai, "Oxygen Ion Conductivity of the Ceria-Samarium Oxide System with Fluorite Structure," *J Appl. Electrochem.*, **18**, 527-31 (1988).
3. B. C. H. Steele, "Oxygen Ion Conductors and Their Technological Applications," *Material Science and Engineering*, **B13**, 79-87 (1992).
4. K. R. Kendall, C Navas, J. K. Thomas and H.-C. zur Loye, "Recent Developments in Perovskite-based Oxide Ion Conductors," *Solid State Ionics*, **82**, 215-223 (1995).
5. T. Ishihara, H. Matsuda and Y Takita, "Doped  $LaGaO_3$  Perovskite Type Oxide as a New Oxide Ionic Conductor," *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3801-3803 (1994).
6. K. Nomura and S. Tanase, "Electrical Conductivity Behavior in  $(La,Sr)MO(M=Al, Ga, In, \text{ and } Lu)$  Perov-

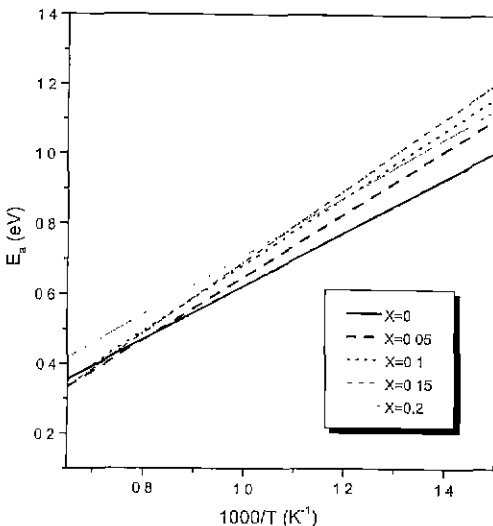


Fig. 6. Activation energy as a function of reciprocal temperature for  $La_{0.9}Ba_{0.1}Ga_{1-x}Mg_xO_{3.8}$ .

- skites," *Solid State Ionics*, **98**, 229-236 (1997).
7. K. Nomura, S. Tanase and H. Ishikawa. "Electrical Conduction Behavior in LaMO Perovskite-type Oxides," The 2nd International Fuel Cell Conference in New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO), Osaka National Research Institute, AIST P4-09. 489-492 (1996).
  8. P. R. Slater, J. T. S. Irvine, T. Ishihara and Y. Takita, "The Structure of the Oxide Ion Conductor  $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}$  by Power Neutron Diffraction" *Solid State Ionics*, **107**, 319-323 (1998).
  9. T. Ishihara, H. Matsuda, M. A. B. Bustam and Y. Takita, "Oxide Ion Conductivity in Doped Ga Based Perovskite Type Oxide," *Solid State Ionics*, **86-88**, 197-201 (1996).
  10. K. Huang, M. Feng and J. B. Goodenough. "Sol-Gel Synthesis of a New Oxide-Ion Conductor Sr-and Mg-Doped LaGaO<sub>3</sub> Perovskite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(4), 1100-1104 (1996).
  11. T. Ishihara, M. Honda, T. Shibayama, H. Minami, H. Nishiguchi and Y. Takita. "Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells Using a New LaGaO<sub>3</sub> Based Oxide Ion Conductor," *J. Electrochem. Soc.*, **145**(9) 3177-3183 (1998)
  12. P.-N. Huang and A. Petric, "Superior Oxygen Ion Conductivity of Lanthanum Gallate Doped with Strontium and Magnesium," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(5), 1644-1648 (1996).
  13. T. Ishihara, H. Matsuda and Y. Takita, "Effects of Rare Earth Cations Doped for La Site on the Oxide Ionic Conductivity of LaGaO<sub>3</sub>-based Perovskite Type Oxide," *Solid State Ionics*, **79**, 147-151 (1995).
  14. K. Huang, R. S. Tichy and J. B. Goodenough, "Superior Perovskite Oxide-Ion Conductor; Strontium- and Magnesium-Doped LaGaO<sub>3</sub>:I, Phase Relationships and Electrical Properties," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(10), 2565-75 (1998).
  15. J. W. Stevenson, T. R. Armstrong, D. E. McCready, L. R. Pederson and W. J. Weber, "Processing and Electrical Properties of Alkaline Earth-Doped Lanthanum Gallate," *J. Electrochem. Soc.*, **144**(10), 3613-3620 (1997).
  16. T. Ishihara, M. Honda, H. Nishiguchi and Y. Takita, "Solid Oxide Fuel Cell Operable at Decreased Temperature Using LaGaO<sub>3</sub> Perovskite Oxide Electrolyte," *Electrochemical Proceedings* **97-18**, 301-310 (1997).
  17. T. Ishihara, Y. Hiei and Y. Takita, "Oxidative Reforming of Methane Using Solid Oxide Fuel Cell with LaGaO<sub>3</sub>-based Electrolyte," *Solid State Ionics*, **79**, 371-375 (1995).
  18. M. Feng, J. B. Goodenough, K. Huang and C. Milliken, "Fuel Cells with Doped Lanthanum Gallate Electrolyte," *J. Power Sources*, **63**, 47-51 (1996).
  19. K. Huang, M. Feng and J. B. Goodenough, "Electrode Performance Test on Single Ceramic Fuel Cells Using as Electrolyte Sr-and Mg-Doped LaGaO<sub>3</sub>," *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3620-3624 (1997)
  20. R. D. Shannon. "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," *Acta Cryst.*, **A32**, 751 (1976)
  21. N. Q. Minh and T. Takahashi. "Science and Technology of Ceramic Fuel Cells," pp. 136-137, 148-149, 181-183. Elsevier, Amsterdam, 1995.
  22. P. Abelard and J. F. Baumard, "Study of the dc and ac Electrical Properties of an Yttria-stabilized Zirconia Single Crystal [(ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.88</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.12</sub>]," *Physical review B*, **26**, 1005-1017 (1982).
  23. I. Riess, D. Braunshtein and D. S. Tannhauser. "Density and Ionic Conductivity Sintered (CeO<sub>2</sub>)<sub>0.82</sub>(GdO<sub>1.5</sub>)<sub>0.18</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(8). 479-486 (1981).