

Nd_{1-x}Sr_xGa_{1-x}Mg_xO_{3-δ} 고체전해질의 복소임피던스 특성과 전기전도도

유광수[†] · Allan J. Jacobson*

서울시립대학교 재료공학과, *휴스턴대학교 재료과학연구소
(2000년 10월 4일 접수, 2001년 3월 2일 승인)

Complex Impedance Characteristics and Electrical Conductivity of Nd_{1-x}Sr_xGa_{1-x}Mg_xO_{3-δ} Electrolytes

Kwang Soo Yoo[†] and Allan J. Jacobson*

Department of Materials Science and Engineering, The University of Seoul, Seoul 130-743, Korea
*Materials Research Science and Engineering Center, University of Houston, Houston, Texas 77025, USA
(Received October 4, 2000, Accepted March 2, 2001)

초 록

고상반응법으로 이론 밀도의 약 97%의 소결 밀도를 갖는 Nd_{1-x}Sr_xGa_{1-x}Mg_xO_{3-δ}(x=0, 0.03, 0.07, 0.1) 고체전해질을 제조하였다. X선 회절 분석 결과, x=0.03일 때의 X선 회절도는 순수한 NdGaO₃와 같았으나, x=0.07, 0.1일 때에는 불순물이 나타났다. 교류 복소임피던스는 450°C~900°C의 온도범위에서 공기중에서 측정하였으며, 각 조성에 대하여 상호 비교 분석하기 위하여 복소비저항 스펙트럼으로 변환하여 해석하였다. 전기전도도는 Nd_{0.93}Sr_{0.07}Ga_{0.93}Mg_{0.07}O_{2.97}(x=0.07)시편이 900°C에서 6×10⁻³ Scm⁻¹로 가장 우수하였으며, 활성화 에너지는 저온 영역에서는 1 eV, 고온 영역에서는 0.74 eV이었다.

ABSTRACT

The solid electrolytes of Nd_{1-x}Sr_xGa_{1-x}Mg_xO_{3-δ} (x=0, 0.03, 0.07, 0.1) were fabricated by a solid-state reaction method and their sintered densities were approximately 97% of theoretical density. As a result of XRD analysis, the X-ray diffraction pattern of x=0.03 specimen was the same as that of NdGaO₃. However, in the case of x=0.07 and x=0.1 specimens, the impurities appeared. The ac impedance for the specimens were measured at 450°C to 900°C in air and the complex resistivity spectra, transformed from the impedance spectra, were used to analyse relatively the spectra for specimens with different dimensions. The electrical conductivity of Nd_{0.93}Sr_{0.07}Ga_{0.93}Mg_{0.07}O_{2.97} (x=0.07) was the highest in those of Nd_{1-x}Sr_xGa_{1-x}Mg_xO_{3-δ} (x=0, 0.03, 0.07, 0.1) and its value was 6×10⁻³ Scm⁻¹ at 900°C. Its activation energy was 1 eV in the low temperature range and 0.74 eV in the high temperature range.

Key words : Nd_{1-x}Sr_xGa_{1-x}Mg_xO_{3-δ}, Solid state electrolyte, Electrical conductivity, Impedance

1. 서 론

연료전지는 연료의 화학에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 전기화학 발전장치로서, 1839년 처음으로 고안되었으나 소형 전기발전장치가 필요한 NASA의 우주프로그램이 수립된 1950년대 후반에서야 실용화 연구가 시작되었으며, 1965년 우주선 전원으로 처음 사용되었다. 그 후 1970년대 오일파동으로 인하여 한때 많은 연구를 하게되는 르네상스 시대를 맞이한 이후, 1980년대 말부터 환경문제가 중요한 요소로 작용하게 되면서 본격적으로 상용화를 위한 연구개발이 진행되고 있으며, 21세기의 에너지정책을 좌우할 만큼 중요한 기술이 되었다.¹⁻³⁾

고체전해질 연료전지(solid oxide fuel cell, SOFC)는 전

해질로 형성된 구조의 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 고체산화물을 사용하며 현재 기술로는 약 1000°C에서 작동되는데, 용융탄산염 연료전지와 달리 CO₂의 리사이클링이 필요 없으며 인산염 연료전지와 달리 외부에서의 연료 개질이 불필요하고, 고급의 폐열을 얻을 수 있는 등의 많은 장점을 지니고 있다.^{3,4)} SOFC의 내구성은 일반적으로 운전온도 1000°C에서 4만시간 이상의 연속운전시간(수명)이 요구되는데, 각 구성요소들의 미세구조 변화, 자체 또는 상호 계면반응 등으로 성능이 저하되고 수명이 단축된다.

SOFC의 수명 향상 방안중의 하나는 운전온도의 저온화(800°C이하)이다. 운전온도를 낮추기 위해서는 첫째, 전해질의 경우 YSZ를 박막화하는 방법과 둘째, 낮은 온도에서도 이온전도도가 높은 새로운 고체전해질을 개발하는 방법이 있다.⁵⁻⁷⁾

최근 새로운 고체전해질로서 ABO₃ 페로브스카이트(perov-

[†]Corresponding author : ksyoo@uos.ac.kr

skite) 구조의 LaGaO_3 계에 대한 연구가 많이 이루어지고 있는데, La와 Ga 대신에 Sr과 Mg을 각각 소량 치환하였을 때 800°C 에서도 1000°C 에서 YSZ의 전기전도도와 비슷한 0.1 Scm^{-1} 이상의 전기전도도를 가지는 것으로 나타났다.⁷⁻¹⁰⁾ LaGaO_3 는 3가의 A, B자리에 각각 2가의 원소를 치환시킴으로써 많은 양의 산소 빈격자(oxygen vacancy)를 생성시켜 높은 산소이온 전도도를 갖게 할 수 있다. SOFC에 주로 사용되는 공기극(cathode)과 연료극(anode)도 같은 페로브스카이트 구조이어서, 이 재료는 SOFC 고체전해질로 유망한 재료이다. A. Petric 등^{8,11,12)}은 Sr, Mg 등이 도핑된 LnGaO_3 계 재료(Ln=La, Pr, Nd)의 전기전도도에 대한 연구결과를 발표한 바 있는데, NdGaO_3 계 재료도 전기전도도가 우수한 것으로 보고되었다. LnGaO_3 계 재료의 특성향상을 위해 A 자리에는 Sr, Ca, Ba 등을, B 자리에는 Mg, Ni 등을 소량 도핑하기도 한다.^{12,13)}

본 연구는 LnGaO_3 계 재료 중에서도 연구가 많이 이루어지지 않은 NdGaO_3 에 원자가가 다른 Sr과 Mg을 도핑하였을 때(aliovalent doping, $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$) 고온에서의 전기적 특성에 관한 것이다. 합성된 시편의 X선 회절 분석과 미세구조 관찰이 이루어졌으며, 교류 임피던스 분석기를 이용한 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ 재료의 고온 복소임피던스 특성과 전기전도도를 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편 제조

본 실험에서 제조한 시편의 조성은 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.03, 0.07, 0.1$)으로 NdGaO_3 에 SrO와 MgO를 첨가하였으며, 고상반응법으로 제조하였다. 예비실험 결과, 각 원소의 산화물을 출발원료로 하였을 때 도핑되지 않은 조성도 단일상의 고용체를 얻기가 어려웠다. 본 실험에서는 모물질인 NdGaO_3 (99.9%, Alfa)는 이미 합성된 시약을 출발원료로 사용하였으며, 치환재료는 SrCO_3 (99.995%, Aldrich)와 MgO (99.998%, Alfa) 분말을 사용하였다. 따라서, 부득이하게, A와 B자리에는 같은 양을 치환하게 되었으며, 소정의 조성에 따라 칭량한 후 볼밀을 이용하여 24시간 동안 습식 혼합(2-propanol 사용)하였다. 혼합된 분말은 2.54 cm의 지름과 약 2 cm의 두께로 일축 가압성형하여 전기료를 사용하여 1350°C 에서 4시간동안 공기중에서 하소(calcination)하였다. 하소된 재료를 다시 마노유발을 이용하여 분쇄한 후 1.27 cm의 지름과 약 2 mm의 두께로 일축 가압성형하였으며, 성형된 시편은 $1360^\circ\text{C} \sim 1420^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 소결하였다. Archimedes법으로 측정한 소결 밀도(bulk density)는 조성 변화에 상관없이 각 조성의 이론 밀도의 약 97%이었다.

2.2. 특성 측정

소결된 시편의 합성정도와 결정상을 알아보기 위하여 X

선 회절 분석을 행하였으며, Powder X-Ray Diffractometer (Siemens, D5000)로 $\text{CuK}\alpha$ 타겟과 Ni 필터를 사용하여 $2\theta=20^\circ \sim 70^\circ$ 범위에서 조사하였다. 이때, X선 회절도에서 나타난 미지의 상은 Electron Micro-Probe(JEOL, JXA-8600)를 이용하여 조성을 분석하였다.

고온 전기적 특성측정을 위하여 양면을 평행이 되도록 연마한 후 두께와 지름을 측정하고, Pt 페이스트를 바른 후 1300°C 에서 20분동안 열처리하여 전극을 부착하였다. 고체 전해질의 전기적 특성측정은 Computer-Interfaced Impedance Analyzer(Hewlett Packard, 4192A)를 사용하여 5 Hz에서 13 MHz의 주파수 범위에서 450°C 에서 900°C 의 온도범위에서 공기중 분위기에서 수행하였다. 임피던스는 각 측정온도에서 최소한 한시간 이상 유지시켜 평형상태에 도달한 다음에 측정하였으며, 수집된 데이터는 EQUIVCRT 모델링 소프트웨어를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결체의 결정상 분석

실험방법에서와 같이 제조한 고체전해질에 대하여 분말 X선 회절 분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Sr과 Mg 산화물이 도핑되지 않은 순수한 NdGaO_3 의 결정구조는 사방정계(orthorhombic)로서 X선 회절도는 JCPDS 21-0972와 일치하며, Ga계 산화물의 합성과 결정학적 데이터는 이미 발표된 바 있다.¹⁴⁾ Nd와 Ga 자리에 각각 Sr과 Mg의 치환량이 증가함에 따라 새로운 피크들이 나타나 그 강도의 세기가 증가하였다(Fig. 1의 * 참조). 이 피크들은 JCPDS 데이터와 비교한 결과 Sr과 Mg의 미반응 산화물인 SrO_2 , $\text{Mg}(\text{O}_2)_2$ 와 NdGaO_3 에서 분해된 Nd_2O_3 , Ga_2O_3 등의 단일

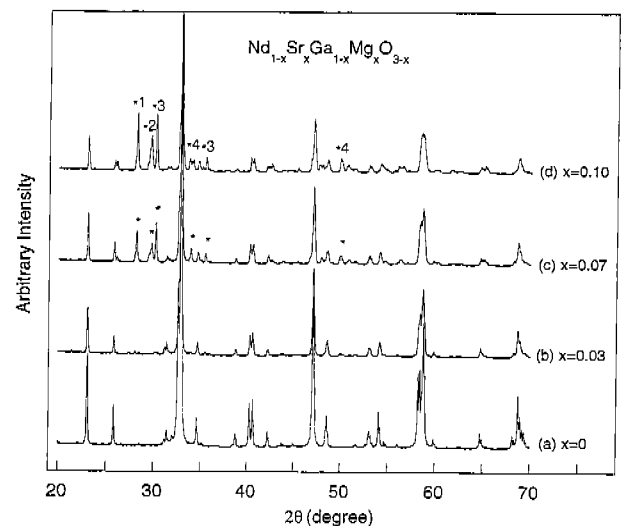


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ (*1: SrO_2 , *2: Nd_2O_3 , *3: $\text{Mg}(\text{O}_2)_2$, *4: $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$).

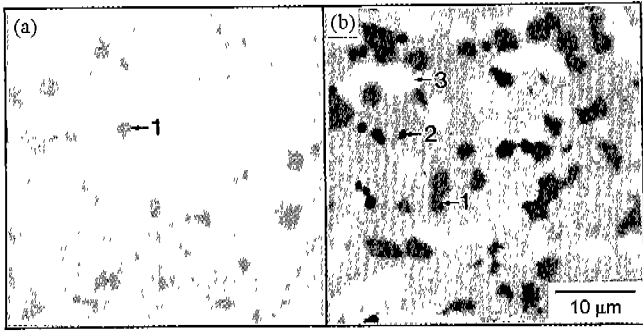


Fig. 2. Backscattered electron images of Nd_{1-x}Sr_xGa_{1-x}Mg_xO_{3-δ}; (a) x=0.03 and (b) x=0.1 (1: NdSrGa₃O₇, 2: MgGa₂O_{3.5}, 3: Nd₂GaO₅).

산화물 회절도와 일치하였다. 하지만, electron probe를 이용하여 조사한 결과, NdGaO₃ 페로브스카이트 상 이외의 피크들은 Fig. 2(b)에서 볼 수 있는 바와 같이 Nd_{1-x}Sr_xGa_{1-x}Mg_xO_{3-δ}에서 x=0.07 이상에서는 NdSrGa₃O₇, MgGa₂O_{3.5}, Nd₂GaO₅ 등의 새로운 상들이 형성되었음을 확인하였다. Fig. 2(a)에서와 같이 x=0.03인 조성에서도 NdSrGa₃O₇ 상이 일부 관찰되었다.

A. Petric 등¹²⁾의 발표에 의하면, La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-δ}에 비하여 Nd_{1-x}M_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-δ}는 A와 B자리 도핑에 의해 발생하는 산소 빈격자 허용량이 적으며, B자리만 도핑하였을 때의 고용한계는 y=0.15이었고, A자리만 도핑하였을 때의 고용한계는 x=0.1이하이었다고 하였다. 또한, La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-δ}와 달리, B자리 도핑량의 증가는 A자리 고용한계를 확장시키지 못하였으며, 그 반대의 경우도 마찬가지 결과를 얻었다. A. Petric 등¹²⁾은 Nd_{1-x}Sr_xGa_{1-x}Mg_xO_{3-δ}에서 A와 B자리에 같은 양을 도핑하였을 때 고용한계는 약 x=0.08로 발표하였는데, 본 연구 결과에서는 x=0.07의 경우에도 NdGaO₃ 페로브스카이트 상 이외에 Fig. 2(b)와 같은 불순물 상들이 존재하였으며, 그 이유는 Nd_{0.93}Sr_{0.07}Ga_{0.93}Mg_{0.07}O_{3-δ}의 경우 고용한계 오차범위내의 조성물로 나타날 수 있는 현상이며 출발물질 및 소결온도 등 제조공정상의 차이 때문인 것으로 사료된다.

3.2. 전기적 특성

고체전해질의 전기적 특성으로 450°C에서 900°C의 온도

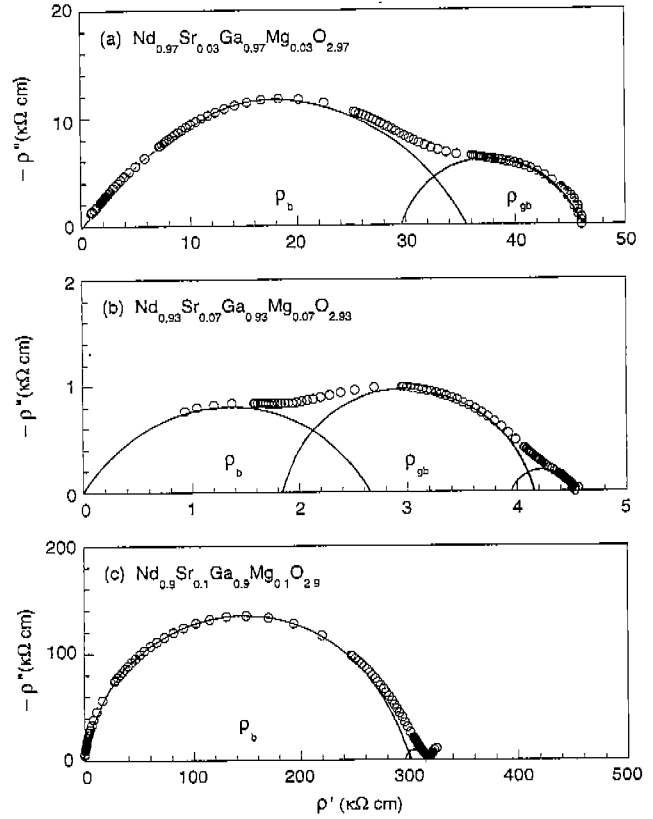


Fig. 3. Complex resistivity spectra of Nd_{1-x}Sr_xGa_{1-x}Mg_xO_{3-δ} at 565°C in air.

범위에서 공기중에서 교류 임피던스를 측정하였다. Nd_{1-x}Sr_xGa_{1-x}Mg_xO_{3-δ}(x=0.03, 0.07, 0.1) 시편에 대하여, 565°C에서 측정된 임피던스를 상호 비교하기 위하여 복소비저항으로 변환한 그래프를 Fig. 3에 나타내었다. Sr과 Mg 산화물이 도핑되지 않은 순수한 NdGaO₃의 복소비저항은 제시하지 않았는데, 순수한 NdGaO₃의 임피던스는 본 실험에서 사용한 임피던스 분석기의 측정범위를 벗어나 측정이 어려웠기 때문이며, 900°C에서도 약 0.17 MΩ(ρ=0.74 MΩ cm)으로 매우 큰 값을 나타내어 고체전해질로 부적합하였다.

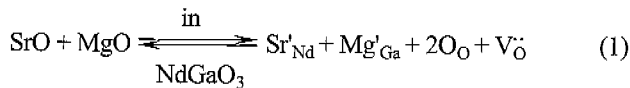
Fig. 3에서 볼 수 있듯이 Sr과 Mg 산화물 도핑량의 변화에 따라서 서로 다른 임피던스 스펙트럼을 보여주고 있음을 알 수 있다. Table 1에 나타낸 바와 같이 EQUIVCRT 모

Table 1. Resistivity of Nd_{1-x}Sr_xGa_{1-x}Mg_xO_{3-δ} at Various Temperatures

Temperature(°C)	Resistivity(Ωcm)	x = 0.03		x = 0.07		x = 0.1	
		ρ _g	ρ _{gb}	ρ _g	ρ _{gb}	ρ _g	ρ _{gb}
565		32,911	16,784	2,669	2,371	291,383	23,505
683		5,922	1,765	923	-	64,094	3,625
826		1,592	-	266	-	21,607	-
900		940	-	168	-	13,070	-

텔링 소프트웨어를 이용하여 분석한 결과, 565°C에서 각 시편의 입자(grain)와 입계(grain boundary)의 비저항을 분리해 낼 수 있었다. $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ 에서 $x=0.03$ 일 때에는 입자의 비저항이 약 33 k Ωcm 로 입계 비저항(약 17 k Ωcm)의 약 2배이었으며, $x=0.07$ 에서는 입자의 비저항이 약 2.7 k Ωcm 로 $x=0.03$ 인 시편에 비하여 1/10로 감소하였으며 입계의 비저항도 비슷한 값(약 2.4 k Ωcm)을 가졌다. Fig. 3(b)인 상대적으로 저항이 작은 $x=0.07$ 인 경우에는, 저주파 영역에 전극 저항이 보인다. 반면에, $x=0.1$ 인 시편의 경우에는 입자의 비저항이 291 k Ωcm 로 $x=0.03$ 인 시편에 비하여 10배 증가하였으며 입계의 비저항은 $x=0.03$ 인 시편과 비슷한 값을 나타내었다.

순수한 NdGaO_3 의 절연체에 가까운 높은 비저항에 비하여, $x=0.03, 0.07$ 일 때 현저히 낮은 비저항(높은 전기전도도)을 갖는 이유는 원자가가 다른 Sr과 Mg 산화물을 도핑(aliovalent doping)함에 따라 발생하는 산소 빈격자의 증가에 기인한 것으로 판단되며, 이때 Kröger-Vink 표기법¹⁵⁾을 이용한 결함반응식과 화학평형상수는 다음과 같다.



$$K = [\text{Sr}'_{\text{Nd}}][\text{Mg}'_{\text{Ga}}][\text{V}_\text{O}] \quad (2)$$

식 (1)에 의하면 $x=0.1$ 에서는 더 많은 산소빈격자가 발생하여 비저항이 더 낮아져야 하는데 Fig. 2에서와 같이 $x=0.03$ 과 비교할 때 [Fig. 3의 (a)와 (c)], 입계의 비저항은 비슷하지만 입자의 비저항은 10배이상 큰 차이를 나타내었다. 그 이유는 $x=0.1$ 일 때에는 Sr과 Mg의 치환량이 고용한계를 넘어서 불순물 상들이 상당량 존재하기 때문으로 사료되며, 이 결과는 X선 회절 분석(Fig. 1)과 electron probe 분석(Fig. 2)에서 확인할 수 있었으며, A. Petric 등¹²⁾이 제시한 고용한계 상태도와의 일치한다.

Table 1에서 보면, 온도가 증가함에 따라 각 시편의 비저항은 급격히 감소함을 알 수 있으며, 입계의 비저항은 약 1 k Ωcm 이하에서는 상대적으로 작은 값을 가져 분리해내기 어려웠으며, 이는 고체전해질의 경우에 고온에서 흔히 발생하는 현상이다.¹⁶⁾ Fig. 4에 826°C에서 측정된 임피던스 스펙트럼을 나타내었다. Fig. 4의 (a)와 (c)는 커다란 하나의 반원을 그리고 있으며 x 축과 오른쪽 만나는 점이 시편의 비저항이다. $\text{Nd}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_{2.97}$ 시편의 Fig. 4(b)는 (a) 또는 (c)와 다른 형태의 스펙트럼을 나타내는데 그 이유는 시편 자체의 저항이 작아, 본 실험에서 사용한 임피던스 분석기의 측정한계 때문이다. Fig. 5에 나타난 683°C에서 측정된 임피던스 스펙트럼은 복소비저항이 923 Ωcm 으로 복소비저항이 1 k Ωcm 내외에서는 조성이 다른 Fig. 4(a)와 비슷한 경향을 보인다.

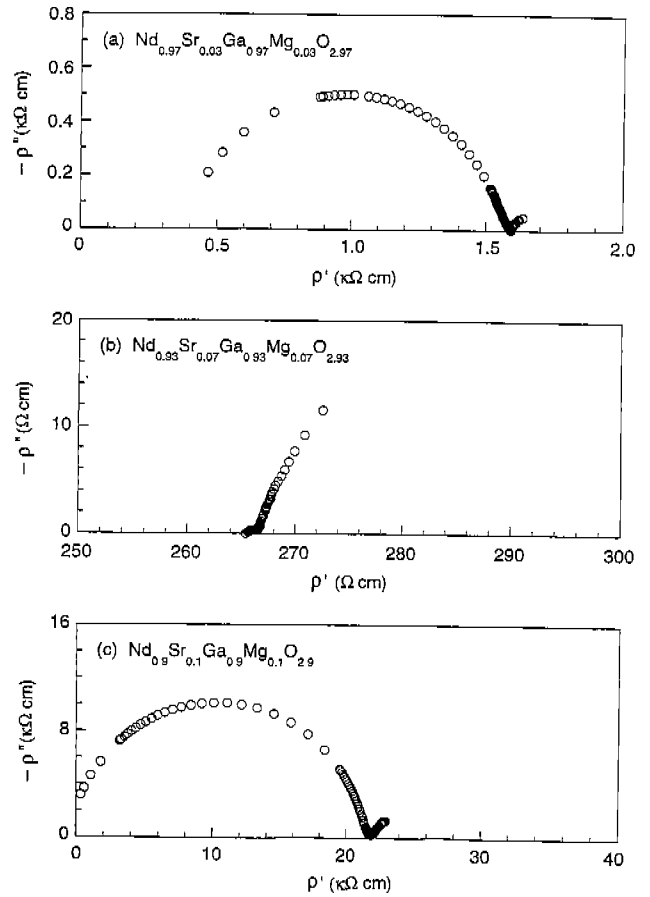


Fig. 4. Complex resistivity spectra of $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ at 826°C in air.

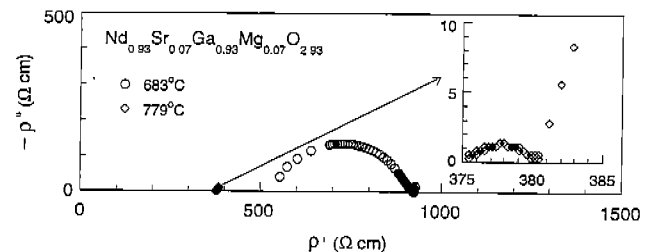


Fig. 5. Complex resistivity spectra of $\text{Nd}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_{2.93}$ at 683°C and 779°C in air.

이상의 복소임피던스 측정 분석 결과를 이용하여 온도변화에 따른 전기전도도 특성을 Fig. 6에 나타내었다. 이때, 전기전도도는 임피던스 해석 결과 얻은 입자와 입계의 비저항을 합한 값을 기초로 하여 계산된 값이다. 순수한 NdGaO_3 에 비하여 Sr과 Mg 산화물이 도핑하였을 때 전기전도도는 크게 증가하였으며, $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ 에서 $x=0.07$ 일 때 가장 높은 전기전도도를 가지며(900°C에서 $6 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$), $x=0.1$ 일 때에는 오히려 감소하였으며, 그 이유는 불순물에 기인한 것으로 사료된다. $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.03, 0.07, 0.1$) 시편의 활성화에너지는 저온영역에서는

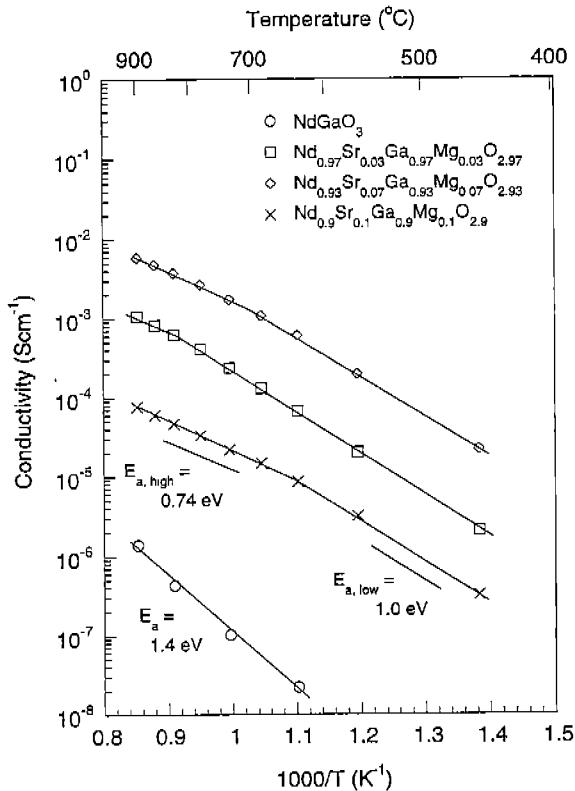


Fig. 6. Arrhenius plots of electrical conductivities of Nd_{1-x}Sr_xGa_{1-x}Mg_xO_{3-δ} as a function of temperature.

1 eV, 고온영역에서는 0.74 eV를 나타내었으며, 이 값은 일반적인 고체 전해질의 활성화 에너지와 비슷한 값이다.¹⁷⁾ 특히, $x=0.1$ 일 때 고온영역이 약 650°C부터 나타나 고온에서 전기전도도가 낮아졌는데, 이 또한 불순물 상 영향인 것으로 사료된다.

4. 결 론

NdGaO₃의 Nd와 Ga 자리에 각각 Sr과 Mg 산화물을 소량 치환한 Nd_{1-x}Sr_xGa_{1-x}Mg_xO_{3-δ} ($x=0, 0.03, 0.07, 0.1$) 고체산화물을 1360°C~1420°C에서 고상반응법으로 제조하였으며, 소결 밀도는 이론 밀도의 약 97%이었다. 합성된 고체산화물의 X선 회절 분석 결과, NdGaO₃의 결정구조는 사방정계이며, Nd_{1-x}Sr_xGa_{1-x}Mg_xO_{3-δ}에서 $x=0.03$ 일 때의 X선 회절도는 순수한 NdGaO₃와 같았으나, $x=0.07, 0.1$ 일 때에는 NdGaO₃ 페로브스카이트 상 이외에 NdSrGa₃O₇, MgGa₂O_{3.5}, Nd₂GaO₅ 등의 새로운 상들이 나타났다.

Nd_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.9}Mg_{0.1}O_{2.9} 시편의 복소저항 스펙트럼은 임자 저항이 너무 커서 임계 저항이 상대적으로 매우 작아 보였다. 복소임피던스로부터 계산된 전기전도도는 Nd_{0.93}Sr_{0.07}Ga_{0.93}Mg_{0.07}O_{2.97} 시편이 900°C에서 6×10^{-3} Scm⁻¹로 가장 우수하였으며, 활성화 에너지는 저온 영역에서는 1 eV, 고

온 영역에서는 0.74 eV이었다.

본 연구에서는 NdGaO₃계 고체산화물의 전기전도도가 고온에서 10⁻³ Scm⁻¹ 수준을 가질 수 있다는 결과를 얻었으며, 향후 합성제조공정을 개선한다거나 또는 NdGaO₃에서 Nd와 Ga 자리의 도핑양을 변화시키는 추가 연구를 수행하여 특성을 향상시킨다면 중온용 SOFC의 고체 전해질로 사용이 가능할 것으로 사료된다.

감사의 글

이 논문은 1999년도 서암학술장학재단의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. D. L. Douglas and H. A. Liebhafsky, "Fuel Cells: History, Operation and Applications," *Physics Today*, pp. 26-30, June 1960.
2. "Fuel Cell Descriptions," U.S. Department of Defense, Fuel Cell Demonstration Program (web address: <http://www.dod-fuelcell.com>), April 2000.
3. "Japanese R&D Trend Analysis, Report No. 11: Fuel Cell Materials," KRI International, Tokyo, 1994.
4. S. C. Singhal, "Status of Solid Oxide Fuel Cell Technology," in *High Temperature Electrochemistry: Ceramics and Metals*, 17th Riso International Symposium on Materials Science, Roskilde, Denmark, September 1996.
5. P. K. Srivastava, T. Quach, Y. Y. Duan, R. Donelson, S. P. Jiang, F. T. Ciachi and S. P. S. Badwal, "Electrode Supported Solid Oxide Fuel Cells: Electrolyte Films Prepared by DC Magnetron Sputtering," *Solid State Ionics*, **99**, 311-319 (1997).
6. R. Chiba, F. Yoshimura and J. Yamaki, "A Composite Electrolyte for an SOFC consisting of a Ceria Sheet and a Zirconia Film Deposited by the Sol-gel Method," *MRS Proceedings*, **496**, 185-191 (1998).
7. T. Ishihara, M. Honda, T. Shibayaki, H. Minami, H. Nishiguchi and Y. Takita, "Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells Using a New LaGaO₃ Based Oxide Ion Conductor," *J. Electrochem. Soc.*, **145**(9), 3177-3183 (1998).
8. 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).
9. K. Huang, M. Feng and J. B. Goodenough, "Sol-gel Synthesis of a New Oxide-ion Conductor Sr- and Mg-doped LaGaO₃ Perovskite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(4), 1100-1104 (1996).
10. I. Yasuda, Y. Matsuzaki, T. Yamakawa and T. Koyama, "Electrical Conductivity and Mechanical Properties of Alumina-dispersed Doped Lanthanum Gallates," *Extended Abstract of the 12th Int'l Conf. on Solid State Ionics*, pp. 164-165, Halkidiki, Greece, 1999.
11. P. Huang, A. Petric and W. Gong, "Conductivity of Praseodymium Oxide and Praseodymium Gallate," *Pro-*

- ceedings of the 3rd Int'l Symposium on Ionic and Mixed Conducting Ceramics (Electrochem. Soc.), 97-24, 396-403 (1997).*
12. A. Petric and P. Huang, "Oxygen Conductivity of Nd(Sr/Ca)Ga(Mg)O_{3.8} Perovskites," *Solid State Ionics*, **92**, 113-117 (1996).
 13. N. J. Long and H. L. Tuller, "Mixed Ionic-electronic Conducting in Ni Doped Lanthanum Gallate Perovskites," *MRS Proceedings*, **496**, 129-137 (1998).
 14. S. Geller, "Crystallographic Studies of Perovskite-like Compounds. IV. Rare Earth Scandates, Vanadates, Gallates, Orthochromites," *Acta. Cryst.*, **10**, 243-248 (1957).
 15. F. A. Kroger and H. J. Vink, "Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids," *Solid State Phys.*, **3**, 307-435 (1956).
 16. S. D. Flint and R. C. T. Slade, "Comparison of Calcium-doped Barium Cerate Solid Electrolytes Prepared by Different Routes," *Solid State Ionics*, **77**, 215-221 (1995).
 17. P. Lacorre, F. Goutenoire, O. Bohnke and R. Retoux, "Designing Fast Oxide-ion Conductors Based on La₂Mo₂O₉," *Nature*, **404**, 856-858 (2000).