

La_{0.6}Ba_{0.4}In_{1-y}M_yO_{3-δ}(M=Ga³⁺, Sc³⁺, Yb³⁺)계 조성의 상생성과 Proton 전도

김혜림·김 신*·이홍림†

연세대학교 세라믹공학과

*연세대학교 CT연구단

(2002년 5월 10일 접수; 2002년 5월 25일 승인)

Phase Formation and Proton Conduction of La_{0.6}Ba_{0.4}In_{1-y}M_yO_{3-δ}(M=Ga³⁺, Sc³⁺, Yb³⁺) System

Hye Lim Kim, Shin Kim* and Hong Lim Lee†

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

*Yonsei Center for Clean Technology Institute, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received May 10, 2002; Accepted May 25, 2002)

초 록

Perovskite 구조를 나타내는 La_{0.6}Ba_{0.4}In_{1-y}M_yO_{3-δ}(M=Ga³⁺, Sc³⁺, Yb³⁺ 및 y=0.25, 0.50)계 조성의 생성상과 proton 전도성을 관찰하였다. Ga³⁺ 이온이 25 at% 첨가된 조성은 입방정 단일상을 나타낸 반면 50 at% 첨가된 조성에서는 입방정상과 이차상이 함께 생성되었다. Sc³⁺ 이온 및 Yb³⁺ 이온이 25 at%와 50 at%씩 첨가된 조성은 모두 입방정 단일상을 나타내었다. 양이온을 25 at% 첨가한 조성에 대해 wet N₂ 분위기(P_{H₂O}=6.1 hPa)에서 전도도를 측정된 결과, Sc³⁺ 이온 및 Yb³⁺ 이온이 첨가된 조성은 proton 전도를 나타내었다.

ABSTRACT

Phase formation and proton conduction of La_{0.6}Ba_{0.4}In_{1-y}M_yO_{3-δ}(M=Ga³⁺, Sc³⁺, Yb³⁺ and y=0.25, 0.50) system were studied. A cubic perovskite structure with a single phase was formed in all of the compositions of this work except for the composition of M=Ga³⁺ with y=0.5, viz, La_{0.6}Ba_{0.4}In_{0.5}Ga_{0.5}O_{3-δ}. For the compositions of M=Sc³⁺ and Yb³⁺ with y=0.25, proton conduction occurred in wet N₂ atmosphere(P_{H₂O}=6.1 hPa).

Key words: LaInO₃, Proton conduction, Cubic perovskite

1. 서 론

고체산화물연료전지에 대표적으로 사용되고 있는 전해질은 Y₂O₃를 첨가하여 안정화시킨 ZrO₂(YSZ)이고, YSZ 전해질은 1000°C에서 약 0.1 S/cm의 전도도 값을 나타낸다. 그러나 YSZ로 구성된 SOFC가 충분한 출력 값을 나타내려면 높은 운전온도가 요구된다. 높은 운전온도 때문에 다른 구성요소의 선택이 제한되고, 사용 중에 구성요소간의 확산으로 인해 연료전지의 성능이 저하될 수 있다. 따라서 보다 낮은 온도에서 높은 전도도 값을 나타내는 전해질의 개발에 대한 연구가 필요하다.

Proton 전도를 나타내는 물질은 저온에서 비교적 높은 전도도를 나타내는 것으로 알려져 있다. Iwahara 등이

SrCeO₃계 물질에서 proton 전도를 보고하면서 양이온이 첨가된 ABO₃ perovskite는 proton 전도를 나타내는 물질로서 보고되기 시작하였으며,¹⁾ B 자리에 양이온이 첨가된 ACeO₃(A=Sr, Ba)계와 AZrO₃(A=Ca, Sr)계는 A²⁺B⁴⁺O₃ perovskite 구조를 나타내는 물질로 대표적인 proton 전도체이고,²⁻⁵⁾ 최근에는 Ba₃Ca_{1+x}Nb_{2-x}O_{9-δ}와 같은 복합 perovskite(A(BB')O₃) 구조에서 높은 proton 전도도가 보고되었다.⁶⁻⁸⁾ 그리고, A³⁺B³⁺O₃ perovskite 구조를 나타내는 LaMO₃(M=Y³⁺, Er³⁺)계 산화물의 proton 전도에 대한 연구가 보고되고 있으며,⁹⁻¹²⁾ 최근 Kim 등은 LaScO₃계 산화물이 낮은 온도에서 BaCeO₃, SrCeO₃와 비교할 만한 전도도를 나타내는 것을 보고하였다.^{13,14)} LaInO₃계 산화물 또한 LaMO₃ perovskite 구조를 나타내며, 이 물질에 대한 연구는 Kakinuma¹⁵⁾와 He^{16,17)} 등에 의해 보고된 바 있으나, 그들은 La³⁺ 자리에 양이온을 첨가한 조성의 생성상에 대하여 관찰하였고, 고온영역에서의 전기전도도를 측정하였다.

†Corresponding author : Hong Lim Lee

E-mail : htm@yonsei.ac.kr

Tel : +82-2-2123-2849 Fax : +82-2-365-5882

이번 연구에서는 LaInO₃의 La³⁺ 자리에 Ba²⁺ 이온을 40 at% 첨가하고, In³⁺ 자리에 Ga³⁺, Sc³⁺, Yb³⁺ 이온을 25 at%와 50 at%를 각각 첨가하여 생성상을 관찰하였으며 수 증기를 포함한 분위기에서 전기전도도를 측정하여 proton 전도의 가능성을 검토하였다.

2. 실험방법

출발원료로 La₂O₃분말(순도 99.9%), BaCO₃분말(99.95%), In₂O₃분말(99.99%), Ga₂O₃분말(99.9%), Sc₂O₃분말(99.9%), Yb₂O₃분말(99.9%)을 사용하였다. BaCO₃ 분말을 제외한 분말은 1200°C의 공기중에서 하소한 다음 칭량하여 알루미늄 유발과 막대를 이용해서 에틸알콜중에서 습식 혼합하였다. 혼합된 분말은 금형을 이용하여 성형한 후 1300°C에서 10시간 동안 하소하여 분쇄한 후 다시 성형하여 1350°C에서 24시간 동안 하소하였다. 이렇게 하소한 성형체는 알루미늄 유발을 이용하여 분쇄한 후 disc 모양으로 1차 성형하여 약 138 MPa의 압력으로 정수압 성형하였다. 성형한 시편을 최종적으로 공기분위기 중에서 1450°C에서 10시간 동안 소결하였다.

소결된 성형체를 알루미늄 유발에서 분쇄하여 분말로 만든 후 X-ray 회절 분석기(D/MAX RINT 2000 diffractometer, Rigaku, Japan)를 사용하여 scan 속도 4°/min로 X-ray 회절분석을 하였다. 0°C의 water bath(P_{H₂O}=6.1 hPa)를 통과시킨 N₂ 분위기의 tube로에서 LCR meter (Hewlett Packard 4284A, 측정주파수 : 20 Hz~1 MHz)를 이용하여 각각의 시편에 대하여 2-probe법으로 전기전도도를 측정하였다. Disc 모양 시편의 양쪽 표면에 Pt paste를 입힌 후 열처리하여 전극으로 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. La_{0.6}Ba_{0.4}In_{1-y}M_yO_{3-δ}(M=Ga³⁺, Sc³⁺, Yb³⁺, y=0, 0.25, 0.50)의 생성상

LaInO₃는 Pnmm의 공간군을 나타내는 사방정 perovskite 구조를 나타내며, LaInO₃계의 생성상에 대해서는 La³⁺(C.N.=12, 이온반경=0.134 nm) 자리에 Sr²⁺(C.N.=12, 이온반경=0.144 nm) 이온을 첨가한 La_{1-x}Sr_xInO_{3-δ} 조성에 대해 주로 보고되었다.^{16,17)} Sr²⁺이 첨가된 조성은 LaInO₃와 같은 사방정상을 나타내며, 이는 La³⁺ 이온과 Sr²⁺ 이온의 이온반경이 비슷하기 때문인 것으로 생각된다. 최근 La³⁺ 자리에 Ba²⁺(C.N.=12, 이온반경=0.16 nm) 이온을 40 at% 이상 첨가한 조성에서 입방정상이 생성됨이 밝혀졌으며, (Fig. 1(a)) 이는 kakimura 등¹⁵⁾의 연구결과와도 일치한다. 이러한 결과는 perovskite 구조의 안정성을 나타내는 tolerance factor로 설명이 가능하며, tolerance factor인 t 값은 다음의 식(1)을 이용하여 계산할 수 있다.

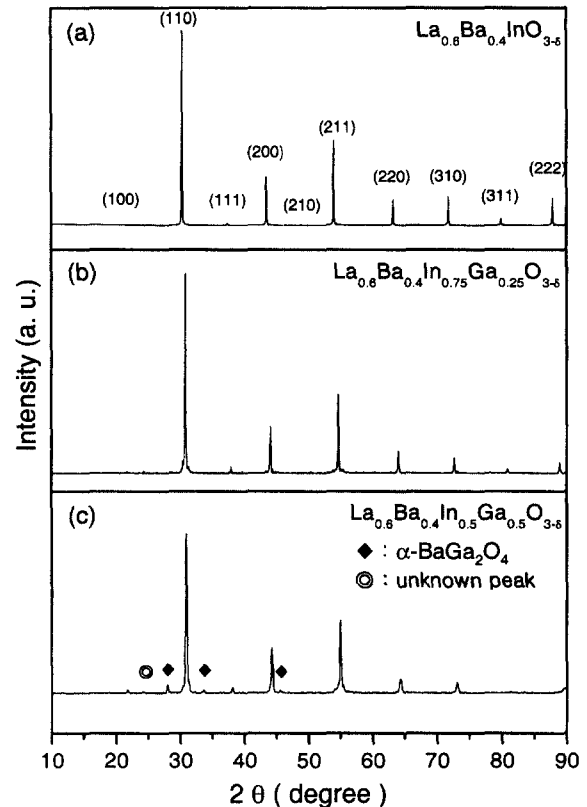


Fig. 1. XRD patterns of La_{0.6}Ba_{0.4}In_{1-y}Ga_yO_{3-δ}(y=0, 0.25, 0.50) sintered at 1450°C for 10 h in air. (a) y=0, (b) y=0.25, (c) y=0.50.

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1)$$

위 식에서 r_A , r_B , r_O 는 각각 A자리 양이온, B자리 양이온 및 산소이온의 이온반경이다. 일반적으로 tolerance factor 값이 1에 가까워질수록 구조대칭성이 향상되어 입방정상을 나타내는 것으로 알려져 있다. LaInO₃ perovskite의 La³⁺ 자리에 이온반경이 큰 Ba²⁺ 이온이 치환되면서 tolerance factor 값이 커지고 대칭성이 높은 구조인 입방정상이 생성된 것으로 생각된다.

Fig. 1은 La_{0.6}Ba_{0.4}In_{1-y}Ga_yO_{3-δ}(y=0, 0.25, 0.50) 조성의 생성상을 나타내었다. Fig. 1에서 알 수 있듯이 In³⁺ 자리에 Ga³⁺ 이온을 25 at% 첨가한 조성은 입방정상의 단일상이 관찰되었다. 그러나 50 at% 첨가한 조성은 입방정상 외에 α-BaGa₂O₄(JCPDS 31-0141)과 정확히 조성을 알 수 없는 peak가 생성되었으며, 이 peak에 대해서는 더 많은 연구가 필요하다고 생각된다. 이와 같은 결과로부터 La_{0.6}Ba_{0.4}In_{1-y}Ga_yO_{3-δ} 조성에서 In³⁺ 자리에 대한 Ga³⁺ 이온의 고용한계는 50 at% 미만으로 판단된다. 일반적으로 비금속계인 세라믹스의 치환고용에 있어서 서로 치환되는 원자들 사이의 원자반경 차이가 클 경우, 첨가량이 적

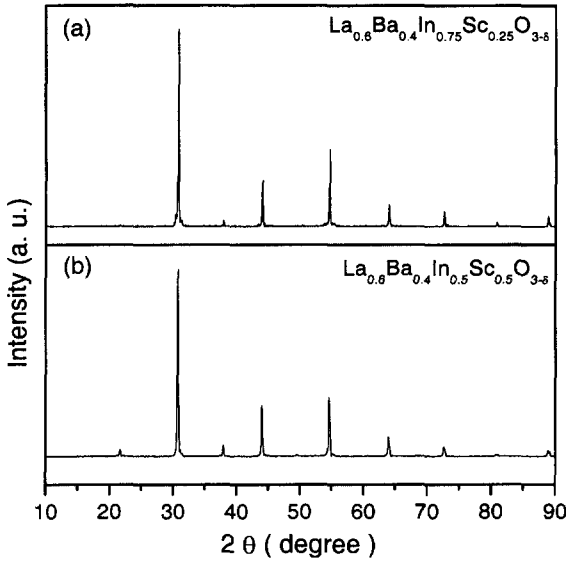


Fig. 2. XRD patterns of $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{In}_{1-y}\text{Sc}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.25, 0.50$) sintered at 1450°C for 10 h in air. (a) $y=0.25$, (b) $y=0.50$.

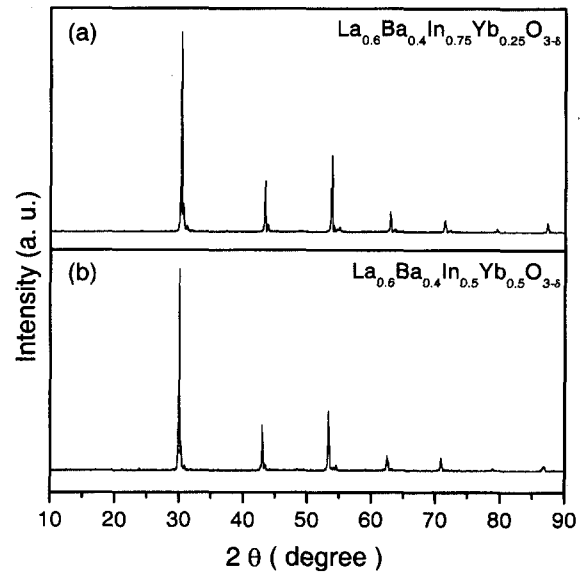


Fig. 3. XRD patterns of $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{In}_{1-y}\text{Yb}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.25, 0.50$) sintered at 1450°C for 10 h in air. (a) $y=0.25$, (b) $y=0.50$.

을 경우에는 고용체 형성은 가능하지만 첨가량이 많아지면서 고용한계가 발생하는 것으로 알려져 있다. 따라서 Ga^{3+} 이온을 최소한 25 at% 이하를 첨가하는 경우에는 고용체가 형성되지만, 첨가량이 많아지면서 host 이온인 In^{3+} (C. N.=6, 이온반경=0.080 nm) 이온과 Ga^{3+} (C. N.=6, 이온반경=0.062 nm) 이온의 이온반경차가 비교적 커서 고용한계를 넘어선 조성에서 이차상이 생성된다고 생각된다.

$\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{InO}_{3-\delta}$ 의 In^{3+} 자리에 Sc^{3+} 이온을 25 at%와 50 at%를 각각 첨가한 조성에 대한 X-ray 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 두 조성 모두 입방정구조의 단일상을 형성하였으며, 이러한 결과는 In^{3+} 이온과 Sc^{3+} (C. N.=6, 이온반경=0.075 nm)이온의 이온반경차가 작기 때문으로 생각된다. 또한 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ 조성에 대한 Kim 등의 연구에서 $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{ScO}_{3-\delta}$ 이 입방정 단일상을 생성한다고 보고하였으며,^{13,14)} 이러한 결과들로부터 $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{InO}_{3-\delta}$ 와 $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{ScO}_{3-\delta}$ 은 전 범위에 걸쳐서로 치환고용이 가능할 것으로 생각된다.

Fig. 3은 $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{In}_{1-y}\text{Yb}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.25, 0.50$) 조성의 생성상을 나타낸 X-ray 회절 분석 결과이다. 이 조성에서 정방정 구조로 보여지는 peak는 발견되지 않았으며, 입방정 구조에서 나타나는 peak가 조금 분리된(split) 것으로 보아 유사 입방정상(pseudo-cubic)으로 생각된다. 유사 입방정상의 생성은 비교적 낮은 소결온도로 인한 조성의 불균질성이 원인이 될 수 있다. 그리고, B자리에 치환된 양 이온인 Yb^{3+} (C. N.=6, 이온반경=0.087 nm)의 크기가 In^{3+} 이온에 비해 크기 때문에 구조대칭성의 감소에 의한 것

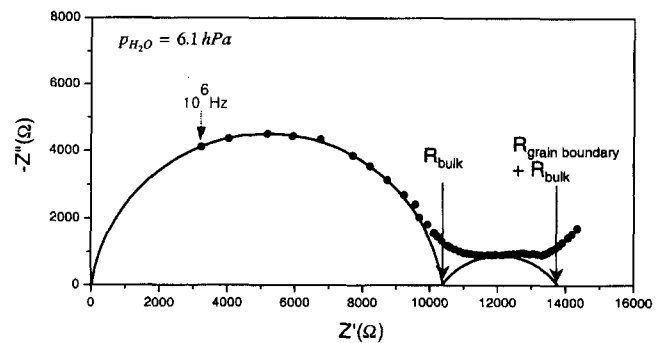


Fig. 4. a.c. impedance spectra of $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{In}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ at 250°C in wet N_2 .

도 생각할 수 있다. 그러나 이차상으로 보이는 다른 peak가 관찰되지 않은 결과로부터 In^{3+} 자리에 Yb^{3+} 이온이 모두 치환되었다고 생각된다.

3.2. $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{In}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Ga}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$)의 전기전도도

Fig. 4는 $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{In}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ 조성에 대해 250°C 에서 수증기를 포함하는 N_2 분위기에서 교류 임피던스법을 이용하여 측정한 cole-cole plot이다. Fig. 4에서 Z' 와 Z'' 는 식(2)의 관계로 나타낼 수 있다.

$$Z = Z' - jZ'' \quad (2)$$

위 식에서 Z 는 임피던스이고, Z' 는 실수부 저항값, Z''

는 허수부 저항값이고, j는 $\sqrt{-1}$ 이다. 실제로 전도도 값을 계산할 때 사용되는 저항값은 측정된 임피던스 값을 반원으로 외삽하여 얻으며, Fig. 4에서 각각의 반원의 끝이 x축에 닿는 부분의 실수부 저항값이 이에 해당한다. 이때 식(3)을 이용하여 capacitance값을 계산하여 bulk, 입계, 전극의 저항값을 구분하는데, 일반적으로 이온전도체에서 bulk의 capacitance값은 10^{-12} F(1 pF), 입계(grain boundary)의 capacitance값은 10^{-9} F(1 nF), 전극(electrode)의 capacitance값은 10^{-6} F(1 μF)에 가깝게 나타난다고 알려져 있다.¹⁸⁾

$$C = \frac{1}{2\pi f * R} \quad (3)$$

여기서 f*는 외삽한 반원에서 허수부 저항값이 최저점에 해당하는 주파수 값이다. Fig. 4에서 첫 번째 반원이 닿는 x축 값을 읽어 계산한 capacitance값은 약 27×10^{-12} F(27 pF)이고, 두 번째 반원이 닿는 x축 값을 읽어 계산한 capacitance값은 약 35×10^{-9} F(35 nF)로 첫 번째 반원이 닿는 x축 값이 La_{0.6}Ba_{0.4}In_{0.75}Sc_{0.25}O_{3-δ} 조성의 bulk 저항값으로 판단된다.

Fig. 5은 입방정구조의 단일상을 나타내는 La_{0.6}Ba_{0.4}In_{0.75}M_{0.25}O_{3-δ}(M=Ga³⁺, Sc³⁺, Yb³⁺) 조성에 대해 0°C의 증류수(P_{H₂O}=6.1 hPa)를 통과한 질소분위기 속에서 500°C에서 150°C까지의 온도범위에서 전기전도도를 측정된 결과이

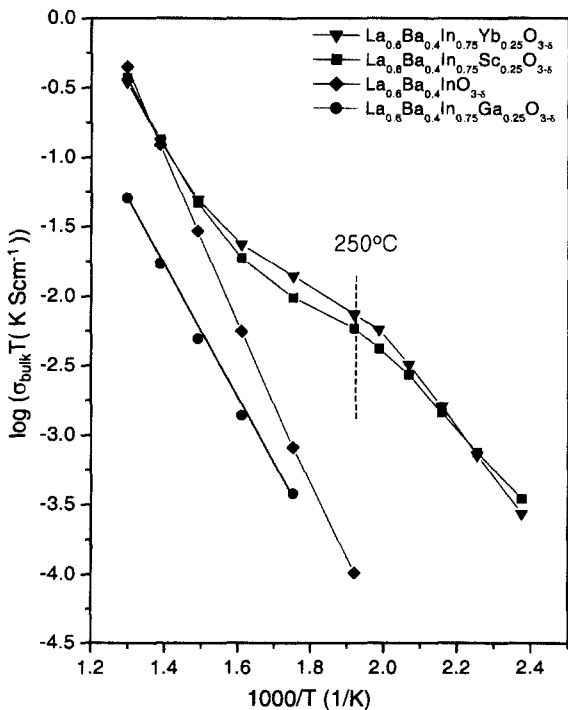


Fig. 5. Electrical conductivity of the compositions of La_{0.6}Ba_{0.4}In_{0.75}M_{0.25}O_{3-δ}(M=Ga³⁺, Sc³⁺, Yb³⁺) system in wet N₂.

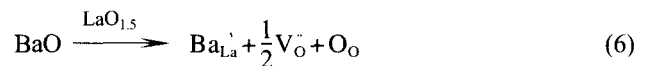
다. 즉, x축에 온도의 역수(1000/K)를 취하고, y축에 log σT를 취하여 Arrhenius type plot한 것이다. 각각의 온도에서 전기전도도 값은 임피던스 측정법을 통해 얻어진 값을 첫 번째 반원이 닿는 x축의 값을 저항 값으로 읽어 bulk 전도도로 하였다. 일반적으로 세라믹스에서 전체 전도도는 여러 전도종의 전도도의 합으로 나타나며, 아래의 식(4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\sigma_{total} = \sigma_{electron} + \sigma_{hole} + \sigma_{oxygen\ ion} + \sigma_{proton} + \dots \quad (4)$$

Fig. 5에서 La_{0.6}Ba_{0.4}InO_{3-δ} 조성과 La_{0.6}Ba_{0.4}In_{0.75}Ga_{0.25}O_{3-δ} 조성에 대한 Arrhenius type plot의 기울기가 직선인 것으로부터 전체전도(σ_{total})에 참여하는 전도종이온 측정온도 범위에서 수증기의 영향을 받지 않는 것으로 생각된다. 그러나 La_{0.6}Ba_{0.4}In_{0.75}Sc_{0.25}O_{3-δ} 조성은 온도의 역수에 대한 전기전도도의 기울기가 일정하지 않은 것을 알 수 있다. 이것은 온도가 낮아지면서 전체전도도에 영향을 미치는 전도종의 기여 정도가 변화하기 때문으로 생각되는데, 전도종의 변화는 분위기 중 수증기의 영향으로 격자내에 proton이 생성되었기 때문으로 생각된다. 특히 250°C 이하의 온도 영역은 Arrhenius type plot의 기울기가 직선적으로 감소하는 영역으로 proton 전도가 주된 전도종이라고 생각된다. 온도의 역수에 대한 전도도의 기울기 변화는 proton 전도체로 이미 보고된 바 있는 La_{0.6}Ba_{0.4}ScO_{2.8} 조성에서도 보여지는 유형으로 일반적으로 고온에서는 이온전도가 주된 전도종이고, 저온에서는 proton 전도가 주된 전도종으로 알려져 있다.¹³⁾ 저원자가 양이온을 첨가한 perovskite 구조에서 proton 전도는 산소이온 빈자리에 수증기가 채워지면서 발생하는데, proton 생성은 다음과 같이 나타낼 수 있다.¹⁹⁾



위 식에서 V_O[•], H₂O(g), O_O, 2OH_O[•]는 각각 산소이온 빈자리, 수증기, 산소이온 자리의 산소 및 산소이온 자리의 hydroxyl ion을 나타낸다. 여기서 V_O[•]는 La³⁺ 자리에 저원자가 양이온인 Ba²⁺가 첨가됨으로서 생성되는 것으로 생각되는데, 이때 산소빈자리의 생성은 다음 식(6)으로 나타낼 수 있다.



여기서 Ba_{La}는 La³⁺ 이온자리에 치환된 Ba²⁺ 이온을 나타낸다.

수증기를 포함하는 분위기에서 측정된 전도도의 측정 결과에서 알 수 있듯이(Fig. 5), In³⁺ 자리에 Sc³⁺ 또는 Yb³⁺가 첨가된 조성이 전도도가 +3가 양이온이 첨가되지

않은 조성 또는 Ga^{3+} 가 첨가된 조성의 전도도 보다 매우 높으며, 이는 위에서 논의된 proton 전도의 비활성에 의한 것으로 생각된다. 이러한 결과는 Sc^{3+} , Yb^{3+} 즉 IIIA족에 속하는 양이온이 In^{3+} 자리에 치환된 경우에 proton이 발생하며, 이와는 달리 In^{3+} , Ga^{3+} 와 같은 IIIB족 양이온이 존재하는 경우는 proton 전도가 발생하지 않는 것으로 생각할 수 있다. 이와 같은 제안은 La^{3+} 자리에 +2가의 알카리토족 이온을 첨가한 $LaScO_3$ 계,^{13,14,20,21} $LaYO_3$ 계,⁹⁻¹¹ $LaErO_3$ 계¹²에서 proton 전도가 일어난다는 여러 연구결과와 일치한다. 또한 +2가의 알카리토족 이온이 첨가되며, IIIB족에 속하는 양이온으로 이루어진 $LaAlO_3$ 계,^{25,27} $LaGaO_3$ 계,²²⁻²⁶ $LaInO_3$ 계^{15-17,25}에 있어서 산소이온전도 및 p-type 전도에 대한 연구결과는 보고되고 있지만, 아직 proton 전도에 대한 보고가 없는 것도 위의 제안을 뒷받침한다.

이와 같은 결과로부터 $La_{0.6}Ba_{0.4}In_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ ($M=Ga^{3+}$, Sc^{3+} , Yb^{3+}) 조성에서 M 자리에 첨가되는 양이온의 종류에 따른 proton 전도의 발생 유무는 M 자리에 첨가되는 양이온의 물리적 및 화학적 성질에 따라 결정된다고 생각되며, 특히 3가 양이온 중 IIIA족에 속하는 원소를 첨가하였을 때 proton 전도의 발생이 기대된다. 앞으로, $LaMO_3$ perovskite에서 M자리의 양이온 종류에 따른 proton 전도의 발생에 대해서는 더 많은 연구가 필요하다고 생각된다.

4. 결 론

$La_{0.6}Ba_{0.4}In_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ ($M=Ga^{3+}$, Sc^{3+} , Yb^{3+} 및 $y=0.25$, 0.5)계 조성으로부터 생성되는 상을 분석한 결과, M 자리에 Ga^{3+} 를 50 at% 첨가한 경우에 입방정상과 이차상이 함께 생성되는 것을 관찰할 수 있었으며, Sc^{3+} 와 Yb^{3+} 를 25 at%와 50 at%씩 첨가한 조성에서 모두 입방성 단일상이 생성되었다. Ga^{3+} 를 첨가하였을 때 이차상이 생성된 것은 host ion인 In^{3+} 이온과 첨가한 양이온인 Ga^{3+} 의 이온반경 차이가 크기 때문으로 생각된다.

단일상의 $La_{0.6}Ba_{0.4}In_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ ($M=Ga^{3+}$, Sc^{3+} , Yb^{3+}) 조성에 대해 수증기를 포함한 질소분위기에서 전기전도도를 측정한 결과 M 자리에 IIIA족 원소인 Sc^{3+} 와 Yb^{3+} 이 치환되었을 때에 proton 전도가 발생함을 확인할 수 있었다. proton 전도의 발생 유무는 M 자리에 첨가되는 양이온의 종류에 따라 결정되는 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 한양대학교 세라믹공정 연구센터(CPRC)의 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCE

- 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).
- H. Iwahara, "Technological Challenges in the Application of Proton Conducting Ceramics," *Solid State Ionics*, **77** 289-98 (1995).
- 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).
- K. D. Kreuer, Th. Dippel, Yu. 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).
- 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(in Kor.)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** [1] 69-79 (1999).
- S. Valkenberg, H. G. Bohn and W. Schilling, "The Electrical Conductivity of the High Temperature Proton Conductor Ba₃Ca_{1.18}Nb_{1.82}O_{9.8}," *Solid State Ionics*, **97** 511-15 (1997).
- Y. Du and A. S. Nowick, "Structural Transitions and Proton Conduction in Nonstoichiometric A₃B'B₂O₉ Perovskite-type Oxides," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** 3033-39 (1995).
- Y. Du and A. S. Nowick, "Galvanic Cell Measurements on a Fast Proton Conducting Complex Perovskite Electrolyte," *Solid State Ionics*, **91** 85-91 (1996).
- 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).
- E. Ruiz-Trejo, M. S. Islam and J. A. Kilner, "Atomistic Simulation of Defects and Ion Migration in LaYO₃," *Solid State Ionics*, **123** 121-29 (1999).
- E. Ruiz-Trejo and J. A. Kilner, "Deuterium Conductivity, Diffusion and Implantation in Sr-doped LaYO₃," *Solid State Ionics*, **130** 313-24 (2000).
- Y. Larring and T. Norby, "Protons in LaErO₃," *Solid State Ionics*, **70/71** 305-10 (1994).
- S. Kim, K. H. Lee and H. L. Lee, "Proton Conduction in La_{0.6}Ba_{0.4}ScO_{2.8} Cubic Perovskite," *Solid State Ionics*, **144** 109-15 (2001).
- K. H. Lee, H. L. Kim, S. Kim, H. J. Lee and H. L. Lee, "Phase Formation and Protonic Conduction of La(Ba)ScO₃ Perovskites(in Kor.)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [11] 993-99 (2001)
- K. Kakinuma, H. Yamamura, H. Haneda and T. Atake, "Oxide-ion Conductivity of (Ba_{1-x}La_x)₂In₂O_{5+x} System Based on Brownmillerite Structure," *Solid State Ionics*, **140** 301-06 (2001).
- H. P. He, X. J. Huang and L. Chen, "The Effects of Dopant Valence on the Structure and Electrical Conductivity of LaInO₃," *Electrochimica Acta*, **46** 2871-77 (2001).
- H. P. He, X. J. Huang and L. Chen, "Sr-doped LaInO₃ and its Possible Application in a Single Layer SOFC," *Solid*

- State Ionics*, **130** 183-93 (2000).
18. J. E. Bauelle, "Study of Solid Electrolyte Polarization by a Complex Admittance Method," *J. Phys. Chem. Solids*, **30** 2657-70 (1969).
 19. K. D. Kruer, "Fast Proton Conductivity : A Phenomenon between the Solid and the Liquid State?," *Solid State Ionics*, **94** 55-62 (1997).
 20. D. Lybye and N. Bonanos, "Proton and Oxide Conductivity of Doped LaScO₃," *Solid State Ionic*, **125** 339-44 (1999).
 21. H. Fujii, Y. Katayama, T. Shimura and H. Iwahara, "Protonic Conduction in Perovskite-type Oxide Ceramics Based on LnScO₃(Ln=La, Nd, Sm or Gd) at High Temperature," *J. of Electroceramics*, **2:2** 119-25 (1998).
 22. S. Kim, M. C. Chun, K. T. Lee and H. L. Lee, "Oxygen-ion Conductivity of BaO- and MgO- Doped LaGaO₃ Electrolytes," *J. Power Sources*, **93** 279-94 (2001).
 23. K. Huang, M. Feng and J. B. Goodenough, "Electrode Performance Test on Single Ceramic Fuel Cells using as Electrolyte Sr- and Mg-doped LaGaO₃," *J. Electrochem. Soc.*, **144** 3620-24 (1997).
 24. 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.*, **114** [10] 3613-20 (1997).
 25. D. Lybye, F. W. Poulsen and M. Mogensen, "Conductivity of A- and B-site Doped LaAlO₃, LaGaO₃, LaScO₃ and LaInO₃ Perovskites," *Solid State Ionics*, **128** 91-103 (2000).
 26. S. M. Choi, K. T. Lee, K. Y. Kim, S. Kim and H. L. Lee, "Oxygen Ion Conductivity and Power Density of LaGaO₃ Alternative Electrolytes for Ceramic Fuel Cell(in Kor.)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** [9] 909-14 (1999).
 27. T. L. Nguyen, M. Doiya, S. Wang, H. Tagawa and T. Hashimoto, "The Effect of Oxygen Vacancy on the Oxide Ion Mobility in LaAlO₃-based Oxides," *Solid State Ionics*, **130** 229-41 (2000).