Regular Paper
J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.
Vol. 28, No. 10, pp. 642-647 October 2015
DOI: http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2015.28.10.642
ISSN 1226-7945 (Print), 2288-3258 (Online)



# $N_2$ 분위기에서 열처리한 (Sr,Mg)$FeO_{3-y}$계의 물리 및 화학적 성질

**이은석**[a]
청주대학교 응용화학과

# Physical and Chemical Properties of (Sr,Mg)$FeO_{3-y}$ System Heat-treated in $N_2$

Eun-Seok Lee[a]
Department of Applied Chemistry, Cheongju University, Cheongju 28503, Korea

(Received August 13, 2015; Revised September 21, 2015; Accepted September 21, 2015)

**Abstract:** The perovskite solid solutions of the $Sr_{1-x}Mg_xFe^{3+}_{1-\tau}Fe^{4+}_{\tau}O_{3-y}$ system (x=0.0, 0.1, 0.2, and 0.3) were synthesized in $N_2$ at 1,150℃. X-ray powder diffraction study assured that all the four samples had cubic symmetries(SM-0: 3.865 Å, SM-1: 3.849 Å, SM-2: 3.833 Å, and SM-3: 3.820 Å) and that the lattice volumes decreased steadily from 57.7 $Å^3$ to 55.7 $Å^3$ with x values. The nonstoichiometric chemical formulas were determined by Mohr salt analysis and with the increase of x values the amounts of $Fe^{4+}$ ion and oxygen were decreased simultaneously. Thermal analysis showed that SM-0 started to lose its oxygen at 450℃ and SM-1, Sm-2, and SM-3 began to lose their oxygen at around 350～400℃. SM-0 showed almost reversible weight change in the cooling process. All the samples exhibited semiconducting behaviors in the temperature range of 10~400℃. Conductivities of the 4 samples were decreased in the order of SM-0, SM-1, SM-2, and SM-3 at constant temperature. The activation energies of the conductions were in the range of 0.176 eV～0.244 eV.

**Keywords:** Perovskite, Solid solutions, X-ray powder diffraction, Nonstoichiometry, TG/DTA, Conductivity

## 1. 서 론

Perovskite형 화합물들은 치환되는 이온의 종류에 따라서 물리화학적 성질의 변화, 산소의 운반 현상, 건너뜀 전도성(hopping conduction), 유전성, 압전성 등의 물성이 독특하게 변하기 때문에 산소 분리용 세라믹 멤브레인 [1], 전기화학 분야 [2,3], 산소이동 전극물질 [4], 전도성 접착물질 [5] 등 다양한 분야에서 활용되고 있다. 대개 $ABX_{3-y}$의 화학식으로 표현되는 perovskite형 조성식에서 A자리는 상대적인 크기가 큰 알칼리 금속, 알칼리토 금속, 희토류 금속 이온이, B자리는 상대적으로 크기가 작은 Co, Fe, Cu, Ti 등의 전이금속 이온이, 그리고 X자리는 $O^{2-}$와 $F^-$ 등을 대응시켜서 화합물을 제조한다. 그런데 그들의 전기적-자기적 성질은 그들이 포함하는 불순물이나 결함에 매우 민감하다. 예를 들어 B자리에 Fe를 포함하는 (LaSr)$FeO_{3-y}$나 $SrFeO_{3-y}$와 같은 [6,7] perovskite 물질은 대개 $Fe^{3+}$와 $Fe^{4+}$ 이온들이 공존하는 소위 혼합원자가 상태(mixed valency state)를 보이며 이로 인

a. Corresponding author; leees@cju.ac.kr

Copyright ©2015 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

하여 y값이 0이 아닌 산소 결함(oxygen defects) 형 고용체가 된다. 몇몇 perovskite계 물질들은 전이금속의 혼합원자가 상태와 산소의 이동을 이롭게 하는 결함의 존재로 인하여 우수한 전기전도성을 가지며 또한 알칼리 용액 내에서 안정하여 산소 이동 전극이나 물의 전기분해용 전극 물질로 이용되기도 한다. $Fe^{4+}$를 포함하는 몇몇 산화물 중에서 구조와 전기적 성질과 연관되는 산소의 결함이라는 면에서 아마도 $SrFeO_3$계가 가장 흥미를 끌어온 물질일 것이다.

본 연구에서는 앞에서 논한 산소이동 물질이나 전기분해용 전극물질로서의 이용을 고려하여 $Sr_{1-x}Mg_xFeO_{3-y}$계를 설정하였다. 이 계에 대하여 x=0.00, 0.10, 0.20 및 0.30인 고용체를 1,150℃에서 고온 합성한 후 분말 시료의 일부로 펠릿으로 가공하고서 최종적으로 1,150℃, $N_2$ 조건 하에서 6시간 동안 열처리하였다. XRD실험을 통하여 목표로 한 물질의 성공적인 합성 여부 판단과 결정학적인 데이터 처리 등을 시도하였고, Mohr 염을 활용한 산화-환원분석을 통한 Fe의 혼합원자가(mixed valency)의 분석 및 화학조성식의 결정, 온도의 변화에 따르는 산소의 출입에 대한 조사 및 전기 전도도 측정에 의한 반도성의 확인 및 전도 현상에 있어서의 활성화에너지 등을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

$Sr_{1-x}Mg_xFe^{3+}_{1-\tau}Fe^{4+}_{\tau}O_{3-y}$계에서 x=0.00, 0.10, 0.20 및 0.30에 대응하는 조성에 대하여 합성할 때 필요한 양을 계산하였다. 출발물질인 $SrCO_3$(99.9%), $MgCO_3$(99.9%), $Fe_2O_3$(99.0%)를 400℃에서 3시간 건조시킨 후 각각 필요량을 취하여 막자사발에서 각각 1시간 이상 혼합 및 연마를 실시하였다. 본 논문에서는 편의상 x=0.00을 SM-0, x=0.10을 SM-1, x=0.20을 SM-2 및 x=0.30을 SM-3로 부를 것이다. 각각의 화학양론적인 출발물질들의 혼합물에 대하여 마노막자에서 2시간 동안 연마 및 혼합을 실시하였다. 이들 4가지의 출발 혼합물을 백금도가니에 넣은 후 muffle 전기로에서 1,150℃로 12시간 동안 가열하여 반응시키고 전기로와 함께 서냉하고서 30분 이상 연마하는 과정을 3회 반복해서 시행한 후 검은색의 분말시료들을 얻었다. 앞에서 제조한 각 분말 시료를 약 1 g씩 취한 후 펠릿 성형기를 이용하여 600 $Kg/cm^2$ 압력을 가하여 직경 10 mm, 두께 2 mm 정도의 펠릿(pellet) 시료를 냉간프레스법으로 제조한 후 백금도가니에 넣어서 전기로에서 1,150℃로 6시간 동안 질소 가스를 흘려주면서(0.1 L/min) 소결하였다. 이때 동일한 조성의 분체 시료도 전기로 내에서 함께 열처리하였다. 열처리가 끝난 후 시료들을 전기로와 함께 서냉시켰으며 소결을 마친 분말 및 펠릿 시료들은 모두 검은 색을 띠었다.

제조된 각 조성의 고용체 시료에 대하여 20˚~70˚의 2 θ 각도 범위에서 X-선 회절분석을 실시하여 고용체의 성공적인 합성 및 그들의 결정구조를 확인하였다. 이용한 기기는 X-ray diffractometer (SCINTAG (XDS 2000) with monochromatized $K_\alpha$ radiation of Cu target) 이었으며 X-선의 파장은 1.5418 Å이었다. X-선 회절도 원본과 함께 제공된 원 데이터를 Ascii 파일로 변환한 후 Excel 프로그램을 사용하여 관련 graph를 그렸다. 또한 각 시료에 대한 XRD 데이터 중 파장이 1.5418 Å인 특성 X-선에 대응하는 피크들에 대하여 indexing을 실시한 후 최소 자승법을 적용하여 수치 해석(Cohen's method)을 하였고, 최종적으로 격자상수 및 부피를 결정하였다.

각 고용체 시료 내의 Fe의 산화상태 규명 및 비화학양론 식의 결정하기 위하여 산화환원 적정법 중의 하나인 모어염 적정(Mohr salt analysis)법을 적용하였다. 각 시료를 약 0.1 g 정도씩 평량하여 염산에 녹인 후 여기에 과량의 모어염($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2{\cdot}6H_2O$)을 가하였다. 이렇게 하면 시료에서 제공되는 $Fe^{4+}$ 이온들이 모어염 내의 $Fe^{2+}$이온들과 반응하여 $Fe^{3+}$이온으로 변화하고 용액 내에 잔존하는 $Fe^{2+}$를 $K_2Cr_2O_7$으로 적정하면 $Fe^{4+}$의 이온의 양(τ값)을 역산할 수 있다.

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6Fe^{2+}(\text{residual}) \rightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

모어염 분석에서는 가해지는 $K_2Cr_2O_7$용액의 양의 증가에 따라 시료용액이 노란색에서 보라색으로 변하는 점을 종말점으로 하였다. 모어염 분석에서 사용한 지시약은 $C_{24}H_{20}O_6N_2S_2Ba$ (4-Diphenyl amine-sulfonic Acid, Barium Salt (97%, Junsei Chemical Co. Ltd))를 소량의 산과 증류수에 녹인 것을 사용하였다. 적정 전에 진한 $H_3PO_4$를 2 mL 이상 가해주는데 이는 $FeCl_3$가 적갈색을 나타내므로 종말점을 인식하기 힘들기 때문에 진한 인산을 가하여 무색의 $FePO_4$를 생성시켜서 오차를 최소화하기 위한 것이다. 각 시료에 대한 적정 실험은 시료 당 3회로 하여 평균치를 취하였다. 각각의 시료에 대한 열분석에서는 TG/DTA220 (Seiko Instruments Inc.) 기기를 이용하였고 50~900℃

까지 50℃ 간격으로 온도를 상승시켰고, 900℃ 이후에는 온도를 하강시키면서 50℃ 간격으로 각 시료의 무게 변화량을 측정하였다. 이때 측정된 무게의 변화는 오직 산소의 출입에 기인한다는 가정 하에 perovskite 조성식인 $Sr_{1-x}Mg_xFeO_{3-y}$의 3-y 값으로 환산하여 온도에 대한 3-y값의 변화를 도시하였다. Keithley 사의 Source Measure Unit 236(SMU) 기기를 활용하여 질소분위기에서 열처리하여 제조한 펠릿 시료들의 전기전도도를 10~400℃의 온도 범위에서 측정하였다. 이때 석영관과 백금선을 주재료로 하여 제작한 4-probe 장치를 사용(표준 4 탐침 직류법(standard four probe D.C. technique))하였다.

본 실험에서는 전류 값을 일정하게 하고서 변화하는 전위차 값을 측정하였으며 수치해석에서는 L. B. Valdes에 의해서 제안된 관련 식 [8]을 적용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

본 연구의 주요 목표는 질소 분위기에서 열처리한 $Sr_{1-x}Mg_xFeO_{3-y}$계에서 Mg의 증가에 따르는 Fe이온의 혼합원자가 상태의 변화 및 그에 따르는 물성의 변화에 대한 조사이다. 고온합성법으로 제조한 각 시료들의 수득률은 98% 이상이었으며 모두 검은 색상을 띠었다.

제조된 각 시료의 XRD 측정 결과 모든 시료들의 피크는 그림 1에서 보듯이 매우 예리하였으며 목표로 한 물질의 합성이 성공적으로 이루어졌음을 예측할 수 있었다.

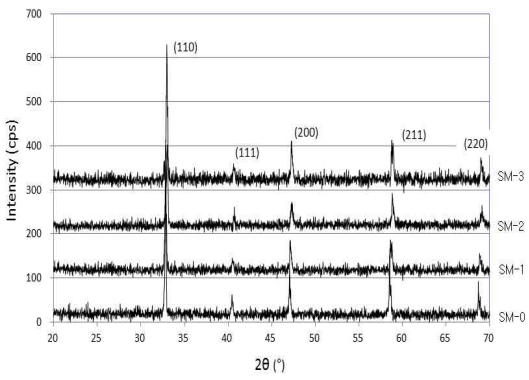


**Fig. 1.** X-ray diffractograms of the $Sr_{1-x}Mg_xFeO_{3-y}$ system.

모든 시료의 결정계는 입방정계로 해석되었으며 x=0.00조성의 SM-0 시료의 데이터 분석에 있어서 JCPDS #28-1227에 수록된 $Sr_2Fe_2O_5$의 데이터(cubic, a=3.86 Å)를 기준으로 하여 각 피크에 밀러지수를 지정하였다. 데이터 분석 결과 격자상수 a 값은 3.865 Å으로 JCPDS의 데이터와 정확히 일치하였다.

**Table 1.** Lattice parameter, lattice volume and crystal system of the $Sr_{1-x}Mg_xFeO_{3-y}$ system.

| Sample | Lattice parameter (Å) | Volume (Å$^3$) | Crystal system |
|---|---|---|---|
| SM-0 | 3.865 | 57.7 | Cubic |
| SM-1 | 3.849 | 57.0 | Cubic |
| SM-2 | 3.833 | 56.3 | Cubic |
| SM-3 | 3.820 | 55.7 | Cubic |

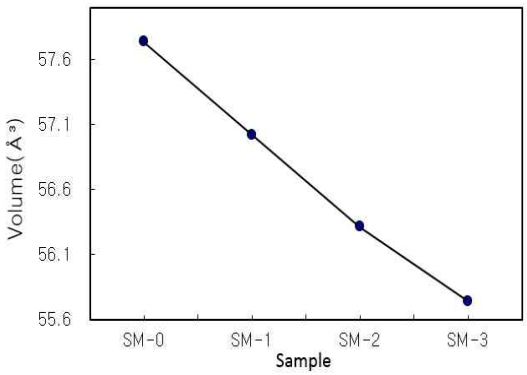


**Fig. 2.** Unit cell volume change of the $Sr_{1-x}Mg_xFeO_{3-y}$ system.

또한 SM-1, SM-2, SM-3 시료들은 그림 1에서 보듯이 동일한 피크 형태를 보여서 모두 입방정계에 속하는 것을 알 수 있었고 그들의 a 값은 각각 3.849 Å, 3.833 Å, 3.820 Å으로 계산되어서(표 1) Mg의 양의 증가에 따라 격자상수 값이 감소하는 경향을 보였다. 즉 치환되는 이온의 크기($Sr^{2+}$: 158 pm, $Mg^{2+}$ : 103 pm)와 양이 격자상수들의 평균적으로 수치에 반영된다는 Vegard의 법칙이 잘 적용되는 계라고 할 수 있다.

이에 반하여 $(Sr,Ba)FeO_{3-y}$계처럼 $Sr^{2+}$(158 pm) 자리에 이온 반경이 더 큰 $Ba^{2+}$(175 pm)이 치환되는 경우에는 단위세포의 부피의 증가 현상 [9,10]이 나타난다. 또한 Mg의 증가에 따라 산소 결함이 증가하므로 이 또한 부피 감소의 한 원인일 것으로 추측된다. 즉 부분치환이 일어나는 perovskite계에서는 일반적으로 단위세포의 크기에 영향을 주는 인자가 3가지가 있다. 첫째로 A자리(또는 B자리)에 치환되는 양이온의 크기

**Table 2.** χ, τ, y values and nonstoichiometric chemical formulas of the $Sr_{1-\chi}Mg_{\chi}FeO_{3-y}$ system.

| Sample | Nonstoichiometric chemical formula | $Fe^{4+}/Fe^{3+}$ ratio | y-Value |
|---|---|---|---|
| SM-0 | $Sr_{1.00}Mg_{0.00}Fe^{3+}_{0.505}Fe^{4+}_{0.495}O_{2.748}$ | 0.980 | 0.253 |
| SM-1 | $Sr_{0.90}Mg_{0.10}Fe^{3+}_{0.550}Fe^{4+}_{0.450}O_{2.725}$ | 0.818 | 0.275 |
| SM-2 | $Sr_{0.80}Mg_{0.20}Fe^{3+}_{0.588}Fe^{4+}_{0.412}O_{2.706}$ | 0.701 | 0.294 |
| SM-3 | $Sr_{0.70}Mg_{0.30}Fe^{3+}_{0.637}Fe^{4+}_{0.363}O_{2.682}$ | 0.570 | 0.319 |

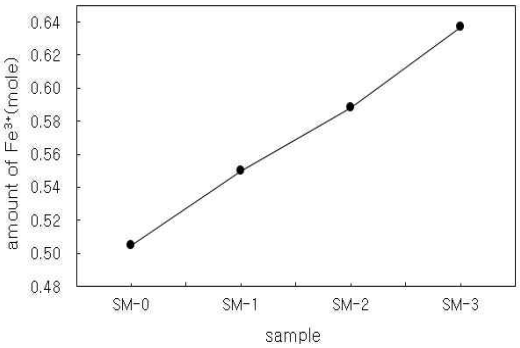


**Fig. 3.** Amounts of $Fe^{3+}$ in the $Sr_{1-x}Mg_xFeO_{3-y}$ system.

이며 가장 큰 인자로 작용한다. 둘째로 공존하는 혼합원자가 상태의 전이 금속의 존재이다. 즉 본 계를 예로 들면 $Fe^{4+}$의 이온 반경이 $Fe^{3+}$의 이온 반경보다 더 작다. 이온 반경이 상대적으로 더 작은 $Fe^{4+}$의 양의 증가는 단위세포의 부피의 감소를 초래하게 된다. 세 번째로 산소 결함의 증감이 단위세포의 부피에 영향을 주게 된다.

본 SM계에서는 $Fe^{4+}$의 양의 감소에 의한 두 번째 효과보다는 반경이 상대적으로 작은 Mg의 증가라는 첫 번째 요인과 산소 결함의 증가라는 세 번째 인자가 더 우세하게 작용하는 것으로 보인다. 각 시료 내의 Fe의 산화상태를 규명하는 습식분석 방법으로 흔히 모어염 분석법이 쓰이는데 이 분석법에서는 적정액 1방울의 차이에 의해서 매우 정확하게 당량점을 감지할 수 있다. 본 계의 비화학양론적인 조성식은 자세히 표현하면 $Sr^{2+}_{1-x}Mg^{2+}_{x}Fe^{3+}_{1-\tau}Fe^{4+}_{\tau}O_{3-y}$ (y=(1-τ)/2)로 나타낼 수 있으며 산화-환원 적정 결과는 표 2와 그림 3에서 보는 바와 같다. SM-0은 비화학양론적 화학식은 $Sr_{1.00}Fe^{3+}_{0.505}Fe^{4+}_{0.495}O_{2.748}$로 나타났으며, $Fe^{3+}$ : $Fe^{4+}$의 조성비가 50.5 : 49.5로 $Fe^{4+}/Fe^{3+}$ 값(그림 4)이 0.98로 4개 시료 중 가장 1에 근사하는 값을 보였다.

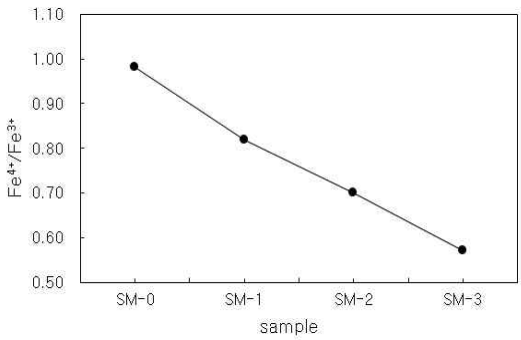


**Fig. 4.** Ratio of $Fe^{4+}/Fe^{3+}$ from Mohr salt analysis.

SM-0 시료는 모어염 분석 결과 3-y 값이 2.748로 이상적인 perovskite의 조성을 갖지 못하고 상당한 양의 산소 결함을 보였다. 이상적인 perovskite 조성식은 $SrFeO_3$이어야 하지만 이미 알려진 바와 같이 산소 결함이 전혀 없는 perovskite 물질인 $SrFeO_3$를 제조하려면 산소 고압 조건(33~87 MPa)에서 시료를 열처리하는 등의 조건 [11]이 필요하다. 즉 $ABX_{3-y}$로 표현되는 perovskite 물질 중에서 3-y 값이 3.0 이하인 경우는 흔한 현상인데 특히 A 자리에 2+의 산화수를 갖는 알칼리토 금속이 위치하는 경우에 그러하다. 이에 반하여 Mg 자리에 산화수가 더 큰 $La^{3+}$와 같은 양이온이 치환되는 경우에는 3-y 값이 3.00을 넘어가는 경우 [12]도 있다. SM-1 이후 시료들은 Mg의 증가에 따라 $Fe^{4+}/Fe^{3+}$ 값들이 0.818 → 0.701 → 0.570으로 변화하였다.

Mg의 양이 가장 많은 SM-3은 비화학양론적 화학식이 $Sr_{0.70}Mg_{0.30}Fe^{3+}_{0.637}Fe^{4+}_{0.363}O_{2.682}$로 4가지 시료 중 가장 작은 $Fe^{4+}$의 분율과 가장 큰 산소의 결함(가장 큰 y 값)을 가지므로 Mg의 양의 증가는 산소의 결함의 증가를 야기시키는 것으로 보인다. 결론적으로 SM계는 Mg의 양이 증가하고 질소 분위기에서 열처리하는 경우 산소의 양이 감소하도록 인위적인 조절이 가능하다는 것을 알 수 있었다. 시료의 제조의 마지막 단계에서 질소 분위기에서 열처리한 이유는 $ABO_{3-y}$에서 y값이 0.5인 Brownmillerite 구조 [13]를 갖는, 즉 $ABO_{2.5}$의 조성에 근접하는 계를 합성하기 위함이었다. 본 계에서와 같이 단순히 질소 분위기에서는 기껏해야 3-y 값이 2.748 정도를 얻을 수 있으며 Brown-millerite 구조를 얻기 위해서는 더 극단적인 조건(1,000℃에서 환원 과정, Ar + $H_2$ 분위기, $P_{O_2} < 10^{-20}$ atm)이 필요하다 [13].

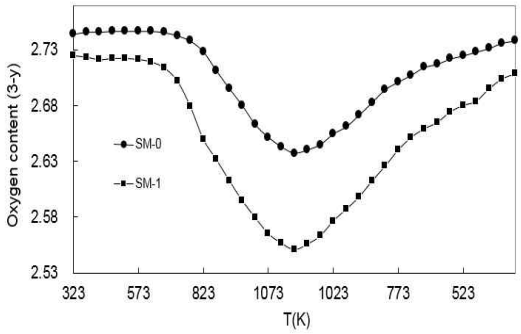


**Fig. 5.** Oxygen content(3-y) changes from TG/DTA analysis of SM-0 and SM-1 (323～1,173 K).

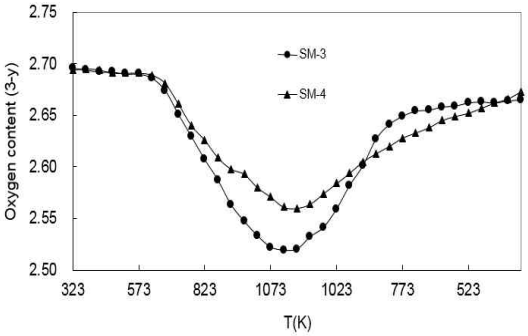


**Fig. 6.** Oxygen content(3-y) changes from TG/DTA analysis of SM-2 and SM-3 (323～1,173 K).

그림 5와 그림 6은 각 시료의 TGA 열분석 결과이다. 일반적으로 perovskite 물질들은 대개 방출됐던 산소가 다 돌아오지 않는 소위 비가역적인 현상 [9,14]을 보인다. 하지만 SM-0은 450℃ 부근에서 시작된 산소의 방출 현상이 900℃까지 계속되는 경향을 보였고 그 후 냉각 과정에서는 주변에 빼앗겼던 산소를 거의 가역적으로 받아들이는 것으로 나타났다. 이러한 물성은 흔치 않은 것이며 이 산소와 다른 기체들의 혼합물에서 산소만을 걸러내는 선택적인 필터 전극으로의 활용 가능성을 보인다고 할 수 있다. Mg의 양이 10 mole%인 SM-1인 경우 SM-0과 비슷한 경향을 보였으나 가열 과정에서 산소를 잃기 시작하는 온도가 약간 낮은 것(350～400℃)으로 확인되었다. SM-2와 SM-3는 SM-1처럼 산소를 잃기 시작하는 온도 범위가 350～400℃인 것으로 나타났으나 냉각 과정에서 다시 시료로 돌아오는 산소의 양이 SM-0보다는 덜 한 것으로 조사되었다.

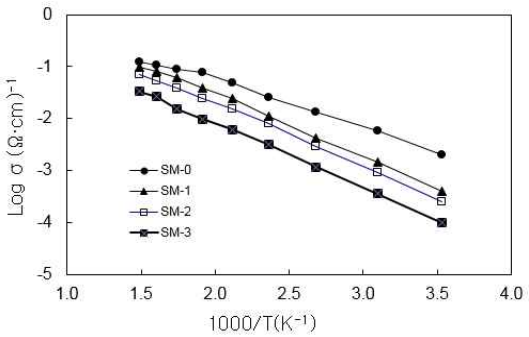


**Fig. 7.** Log conductivity data(283～673 K) of the $Sr_{1-x}Mg_xFeO_{3-y}$ system.

**Table 3.** Activation energies for the electrical conduction of the $Sr_{1-\chi}Mg_\chi FeO_{3-y}$ system. (temperature range: 283～673 K).

| Sample | Activation energy (eV) |
|---|---|
| SM-0 | 0.176 |
| SM-1 | 0.236 |
| SM-2 | 0.238 |
| SM-3 | 0.244 |

10~400℃의 온도 범위에서 측정한 전기전도도 측정 결과는 그림 7과 같다. 모든 시료들은 전반적으로 온도의 상승에 따라 전기전도도가 증가하는 전형적인 반도체의 물성을 보였으며 전도도 값이 비교적 안정하게 변화하였다. 본 계처럼 B자리의 전이금속(Fe)이 혼합원자가 상태를 갖는 경우 $Fe^{3+}$와 $Fe^{4+}$ 사이에서 전자의 건너뜀이 이들 시료가 보이는 양호한 전도성의 근본 원인이 된다. SM-0 시료는 50℃에서의 log σ(conductivity) 값이 $-2.23(\Omega\cdot cm)^{-1}$ 이고 활성화에너지 값(표 3)이 0.176 eV/ion으로 나타났다. 이에 비하여 $SrFeO_{2.5}$의 경우[13] 전도도의 차수가 -6 이하의 범위에 있어서 본 계보다 훨씬 낮은 값을 보였다. 이는 $SrFeO_{2.5}$계의 경우 $Fe^{3+}$만이 존재하므로 건너뜀 전도성이 거의 존재하지 않기 때문으로 설명할 수 있다. 이와 유사한 현상을 보이는 $LaFeO_3$의 경우 [6]에는 log σ 값은 -7의 차수를 가져서 거의 부도체의 전도성을 보인다. $LaFeO_3$계에도 $Fe^{3+}$만이 존재하므로 전자의 건너뜀 현상이 나타나기 어려우며 그로 인하여 낮은 전도도 값을 보이는 것으로 설명할 수 있다. 또한 $LaFeO_3$계의 활성화에너지는 0.58 eV/ion로 SM-0 시료의 활성화에너지(0.176 eV/ion) 보다 훨씬 크다. 이

것 또한 SM계에 존재하는 Fe의 혼합원자가 상태에 기인한다고 할 수 있다. 모어염 분석에서 얻은 비화학양론적인 조성을 보면 Mg의 증가에 따라 $Fe^{4+}$의 양이 감소하였고 이렇게 되면 소위 건너뜀 전도성(hopping conduction)의 확률이 Mg의 양의 증가에 따라 감소하는 경향이 예상되었다. 본 계에서도 Mg의 증가에 따라 일정한 온도에서의 전기전도도 값이 감소하는 경향(예: 100℃(373 K)에서의 log conductivity(σ) 값: SM-0은 $-1.87(\Omega\cdot cm)^{-1}$, SM-1은 $-2.38(\Omega\cdot cm)^{-1}$, SM-2는 $-2.53(\Omega\cdot cm)^{-1}$, SM-3는 $-2.93(\Omega\cdot cm)^{-1}$)을 잘 보여주고 있다. 4가지 시료의 건너뜀의 에너지 장벽을 넘어갈 때의 활성화에너지는 표 3에서 보는 바와 같다. 활성화에너지도 Mg 양의 증가에 따라 증가하는 것으로 나타나서 Mg의 양의 증가가 더 높은 전도도를 필요로 하는 경우에는 그리 좋은 영향을 끼치지 못하는 것으로 나타났다.

## 4. 결 론

$Sr_{1-x}Mg_xFe^{3+}_{1-\tau}Fe^{4+}_{\tau}O_{3-y}$계에 대하여 질소분위기에서 x=0.00(SM-0), 0.10(SM-1), 0.20(SM-2) 및 0.30(SM-3)에 대응하는 고용체 시료를 합성하였다. XRD 측정 결과 4가지 시료 모두 입방정계에 속했으며 Mg의 양의 증가에 따라 격자상수 값이 감소하였다. 모어염 적정에 의하여 결정된 각 시료의 비화학양론적 화학식은 다음과 같다.

SM-0 : $Sr_{1.00}Mg_{0.00}Fe^{3+}_{0.505}Fe^{4+}_{0.495}O_{2.748}$,

SM-1 : $Sr_{0.90}Mg_{0.10}Fe^{3+}_{0.550}Fe^{4+}_{0.450}O_{2.725}$,

SM-2 : $Sr_{0.80}Mg_{0.20}Fe^{3+}_{0.588}Fe^{4+}_{0.412}O_{2.706}$,

SM-3 : $Sr_{0.70}Mg_{0.30}Fe^{3+}_{0.637}Fe^{4+}_{0.363}O_{2.682}$.

특히 SM-0은 $Fe^{4+}/Fe^{3+}$ 값이 0.98로 4개 시료 중 가장 1에 근사하는 값을 가졌고, 이에 상응하여 일정한 온도에서의 전기전도도 값이 다른 시료에 비하여 높은 것으로 나타났다. SM-0은 450℃ 부근에서 산소의 방출 현상이 시작되었고 냉각과정에서 방출됐던 산소가 거의 가역적으로 되돌아오는 것으로 조사되었다. 나머지 시료들은 SM-0보다 조금 더 낮은 온도 영역(350~400℃)에서 산소의 방출 현상이 시작되었으나 빠져나간 산소가 다 돌아오지 않는 즉 비가역적인 산소의 출입 현상을 보였다. 모든 시료들은 10~400℃의 온도 범위에서 온도의 증가에 따라 전도도 값이 증가하여 전형적인 반도체의 물성을 보였다. 각 시료의 100℃에서의 log σ(conductivity) 값과 측정 온도 구간에서의 활성화에너지 값은 다음과 같았다 ; SM-0 : $-1.87(\Omega\cdot cm)^{-1}$ / 0.176 eV, SM-1 : $-2.38(\Omega\cdot cm)^{-1}$ / 0.236 eV, SM-2는 $-2.53(\Omega\cdot cm)^{-1}$ / 0.238 eV, SM-3는 $-2.93(\Omega\cdot cm)^{-1}$ / 0.244 eV.

## 감사의 글

'이 논문은 2014-2015학년도에 청주대학교 산업과학연구소가 지원한 학술연구조성비(특별 연구과제)에 의해 연구되었음.'

## REFERENCES

[1] V. V. Kharton, V. N. Tikhonovich, L. Shuangbao, E. N. Naumovich, A. V. Kovalevsky, A. P. Viskup, I. A. Bashmakov, and A. A. Yaremchenko, *J. Electrochem. Soc.,* **145**, 1363 (1998). [DOI: http://dx.doi.org/10.1149/1.1838467]

[2] Y. Takeda, C. Okazoe, N. Imanishi, O. Yamamoto, S. Kawasaki, and M. Takano, *J. Ceramic Soc. of Japan*, **106**, 759 (1998). [DOI: http://dx.doi.org/10.2109/jcersj.106.759]

[3] H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, and H. Ushida, *J. Electrochem. Soc.,* **140**, 1687 (1993). [DOI: http://dx.doi.org/10.1149/1.2221624

[4] H. Ullmann, N. Trofimenko, F. Tietz, D. Stover, and A. Ahmad-Khanlou, *Solid State Ionics*, **138**, 79 (2000). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00770-0]

[5] E. S. Lee, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **25**, 859 (2004). [DOI: http://dx.doi.org/10.5012/bkcs.2004.25.6.859]

[6] H. Yamamura, H. Haneda, S. I. Shirasaki, and K. Takada, *J. Solid State Chem.*, **36**, 1 (1981). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(81)90185-7]

[7] M. Takano, J. Kawachi, N. Nakanishi, and Y. Dakeda, *J. Solid State Chem.,* **39**, 75 (1981). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(81)90304-2]

[8] L. B. Valdes, *Proc. I. R. E.*, **42**, 420 (1954). [DOI: http://dx.doi.org/10.1109/JRPROC.1954.274680]

[9] E. S. Lee, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **25**, 859 (2004). [DOI: http://dx.doi.org/10.5012/bkcs.2004.25.6.859]

[10] E. S. Lee and J. C. Hag, *Trans. Electr. Electron. Mater.,* **13**, 39 (2012). [DOI: http://dx.doi.org/10.4313/TEEM.2012.13.1.39]

[11] J. B. Macchesney, R. C. Sherwood, and J. F. Potter, *J. Chem. Phys.*, **43**, 1907 (1965). [DOI: http://dx.doi.org/10.1063/1.1697052]

[12] E. S. Lee and J. D. Lee, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **13**, 315 (2002).

[13] A. Wattiaux, J. C. Grenier, M. Porchard, and P. Hagenmuller, *J. Electrochem.*, **134**, 1714 (1987). [DOI: http://dx.doi.org/10.1149/1.2100741]

[14] E. S. Lee, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.,* **4**, 73 (1998).