

High temperature electrical properties of Sr- and Mg-Doped LaAlO₃

Ji Young Park[†] and Hee Jung Park^{*}

School of Nano & Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, Sangju 37224, Korea

^{*}Department of Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheonan 31116, Korea

(Received August 15, 2019)

(Revised September 25, 2019)

(Accepted October 14, 2019)

Abstract Perovskite-type oxides have consistently attracted considerable attention for their applications in high-temperature electrochemical devices, such as electrolytes and electrodes of solid oxide fuel cells, oxygen permeating membranes and sensors etc. Among them, the electrical conductivity of 10 % Sr and 10 % Mg doped LaAlO₃ (LSAM9191) was measured using impedance spectroscopy and 4-probe d.c. method. Below 550°C, the grain boundary resistance mostly determined the overall conductivity; however, it nearly disappeared above 800°C. Using the defect model and curve fitting, the ionic and electronic conductivity contributions were also separated. In the temperature region where the sample resistance is mostly determined by the grain volume property, LSAM9191 was an oxygen ion conductor at low Po₂ and a mixed conductor at high Po₂. With increasing temperature, the ionic conduction region only slightly increased. Thus, LSAM9191 is a promising material as an oxygen ion conductor at high temperature and in low Po₂.

Key words Electrical conductivity, LaAlO₃, Perovskite, Ionic conductor, Mixed conductor

억셉터(Sr, Mg)가 첨가된 LaAlO₃의 고온 전도 특성

박지영[†], 박희정^{*}

경북대학교 과학기술대학 나노소재공학부, 상주, 37224

^{*}단국대학교 신소재공학과, 천안, 31116

(2019년 8월 15일 접수)

(2019년 9월 25일 심사완료)

(2019년 10월 14일 게재확정)

요약 고체전지, 산화물연료전지, 센서, 산화물 분리막 등 에너지 재료로 활용이 무궁한 산소 이온 전도체 중 acceptor가 첨가된 LaAlO₃의 전기적 특성과 고온에서의 혼합전도체로 사용 가능성을 연구하였다. Sr과 Mg를 LaAlO₃에 동시에 첨가하여 만든 LSAM의 전기적 특성을 교류(a.c.)와 직류(d.c.) 방법을 이용하여 다양한 산소 분압에서 측정하였다. 교류 임피던스 방법을 이용하여 LSAM의 전체 저항에서 입자(grain) 저항과 입계(grain boundary) 저항을 분리한 결과, 550°C 이하의 온도에서는 입계 저항이 지배적이거나 800°C 이상의 온도에서는 입자 저항이 대부분임을 알 수 있었다. 또 산소분압에 따른 전도도 측정을 물질의 결함모델(defect model)을 이용하여 분석해 전체 전도도를 이온 전도도와 전자 전도도로 분리하였다. 그 결과, 800°C 이상의 고온에서 LSAM은 낮은 산소분압(Po₂ < 10⁻¹⁰ atm)에서는 산소이온 전도체이고 높은 산소분압(Po₂ > 10⁻⁵ atm)에서는 혼합전도체의 거동을 보였다. 또 온도가 증가하여도 산소이온 전도가 주도적인 산소분압의 영역은 줄어들지 않았고 낮은 산소분압에서도 안정적인 전기적 특성을 보이는 등으로 보아, LSAM은 고온의 낮은 산소분압(T > 1500°C, Po₂ < 10⁻¹⁰ atm) 조건에서 용강에서의 산소이온센서와 같은 산소이온체로의 사용 가능성이 높다.

1. 서론

산소 이온 전도체(oxygen ion conductor)는 에너지의 저장과 전환 등을 위한 고체 전지(solid battery), 대체

에너지로 주목받고 있는 고체 산화물 연료전지(solid oxide fuel cell, SOFC), 화학 물질에 선택적으로 반응하는 센서(sensor), 천연가스를 합성가스(synthesis gas, CO/H₂)로 만들거나 산소를 분리하는데 쓰이는 고밀도 산화물 막(dense ceramic membrane) 등의 고체 전기화학 구조물(solid electrochemical device)의 기본 구성 물질로 중요도를 더하고 있다. 특히 산소이온과 전자 전도도를 동시에

[†]Corresponding author
E-mail: tojyp@knu.ac.kr

갖는 혼합전도체(mixed ionic and electronic conductor)는 고체 전지, SOFC의 전극이나 고밀도 산화물 막, 센서 등으로 사용되어 지속적으로 다양한 연구가 진행 중이다[1-4].

몇몇 페로브스카이트(perovskite) 계 물질들은 상대적으로 높은 산소 이온 전도도 또는 혼합 전도도를 가져 꾸준히 관심을 받고 있다[3-12]. Sr 및 Mg가 도핑된 LaGaO₃ 시스템 ((La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-y}Mg_y)O_{3-δ}, LSGM)은 800°C에서 10⁻²⁰ < Po₂ < 0.4 atm 산소분압 범위에서의 산소 이온 전도도가 10⁻¹ S/cm 이상으로, 대표적인 산소 이온 전도체인 yttria-stabilized zirconia(YSZ)보다 높은 이온 전도도 값이 보고되어 많은 연구가 이루어져 왔다[4]. 그러나 이런 높은 이온 전도도에도 불구하고 Ga 원소는 지구 지각 내 15~19 ppm 함유 정도로 희소하며, 고가로 산업 응용에 제한적이다[13]. 따라서 Ga를 다른 양이온으로 대체하거나 치환하는 연구는 제조 비용을 낮추고, 고온 소결 시 Ga₂O의 휘발이나 전극-전해질 계면에서의 Ga 이온 환원 등과 같은 LaGaO₃ 계 재료의 단점을 극복하는 방향으로 진행되고 있다[5,6]. 다양한 페로브스카이트 산화물 시스템이 활발히 연구되었으나, T > 1500°C, Po₂ < 10⁻¹⁰ atm 등의 극도로 높은 온도와 낮은 산소분압 조건에서 안정적인 물질은 찾기 힘들다. 그 중 LaAlO₃를 기본으로 하는 물질은 알려진 전기 전도도는 대표적인 플로라이트(fluorite)나 페로브스카이트 물질보다 높지는 않지만, 고온에서 낮은 산소 분압 분위기에서의 뛰어난 화학적 안정성으로 주목받아왔다[8-12]. 그러나 여러 산소 분압에 따른 전기전도도 (total conductivity)와 이온, 전자 전도도(ionic, electronic conductivity)의 상대적인 변화 등의 기본적인 연구 외에도 특히 고온에서의 전기적 특성 등에 대한 연구가 미비하다.

Nomura 등[8]은 도핑된 LaAlO₃보다 도핑된 LaGaO₃ 물질이 더 높은 산소 이온 전도도를 보이는 이유는 격자 자유부피(lattice free volume)와 페로브스카이트 물질의 공차 계수(tolerance factor) 사이의 균형에 의한다고 분석했다. Hayashi 등[9]은 도핑에 의해 tolerance factor를 변경하는 연구로, A 사이트에서 La³⁺에 대한 최적 도펀트는 Sr²⁺이고, B 사이트에서 Ga³⁺ 또는 Al³⁺에 대한 최적 도펀트는 Mg²⁺라고 보고했다. Lybye 등[11]은 페로브스카이트 산화물의 전도도에서 큰 차이는 입계 저항에 의해 부분적으로 발생할 수 있다고 주장했다. Nguyen 등[12]은 LaAlO₃ 기반 산화물의 산화물 이온 전도도 및 이동도에 대한 산소 공공 농도[V_O•]의 영향에 대해 논했다. 최대 전도도를 가질 때, 산소 공공 농도가 0.05까지 증가함에 따라 전도의 활성화 에너지(activation energy)가 감소하였다.

본 연구에서는 억셉터(acceptor)가 첨가된 LaAlO₃의 전기적 특성과 고온에서의 혼합전도체로의 사용 가능성

을 알아보았다. 98% 이상 밀도의 10% Sr, 10% Mg 첨가된 LaAlO₃(La_{0.9}Sr_{0.1}Al_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-δ}, LSAM9191)의 다양한 온도와 산소분압에서의 전기적 특성을 측정하였다. 온도 및 산소분압에 따른 측정값으로 이온 및 전자 전도의 상대적 기여를 계산하여 이온 전도체 또는 혼합 전도체로서 사용 가능성을 확인하였다.

2. 실험 방법

LSAM9191은 산화물과 탄화물을 이용하는 일반적인 고상반응으로 합성하였다. La₂O₃와 MgO 분말은 수화물 혹은 탄화물의 제거와 정확한 칭량을 위해 1000°C에서 열처리 후 사용하였다. 원료 분말을 정량대로 칭량하여 혼합 후 알루미늄이나 볼을 이용하여 에탄올 용매로 습식 밀링하며 혼합하였다. 혼합된 파우더는 1350°C에서 4시간 동안 하소 후, 냉간 등방압 가압(cold-isostatic press)로 200 MPa 조건에서 펠렛으로 만들고 1650°C에서 4시간 유지하여 소결하였다.

소결된 소체는 X선 회절(X-ray diffraction, Cu-Kα, MAC Science, M18XCE, Japan)을 통하여 형성된 상과 불순물 등을 분석하였다. LSAM9191의 격자상수는 XRD data를 통해서 계산하였다. 소체의 밀도는 아르키메데스 방식으로 측정하였다. 미세구조는 1550°C에서 3시간 열처리 후 FE-SEM(JSM-6330F, JEOL, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

시편의 전기 전도도는 2점탐침 임피던스(2-probe impedance) 및 4점탐침 d.c.법(4-probe d.c.)으로 측정하였다. 디스크형 시편의 양면에 Pt 페이스트 전극을 도포하였다. 임피던스 분석기(HP4192a, Hewlett Packard, USA)로 5 Hz~13 MHz의 주파수 범위에서 전도도를 측정하였다. 전도도의 온도 의존성은 공기 중에서 400°C에서 1050°C 까지 50°C 간격으로 측정하였다. 산소분압에 따른 전기 전도도는 800°C에서 1500°C까지의 온도에서 1에서 10⁻¹⁸ atm의 산소분압 조건으로 측정하였다. 800°C에서 1000°C에서는 임피던스 분석법으로, 1200°C 이상에서는 4점탐침 d.c.법으로 전도도를 평가하였다. 높은 산소분압 영역(1 atm에서 10⁻⁴ atm)은 O₂-Ar 혼합가스로, 낮은 산소분압 영역(10⁻⁸ atm에서 10⁻¹⁸ atm)은 CO-CO₂ 혼합가스로 조절하고 지르코니아 산소 센서로 산소분압을 측정하였다.

3. 실험 결과 및 논의

LSAM9191의 XRD 분석 결과, LaAlO₃ 대비 픽의 이동(peak shift)으로 보아 고용이 이루어진 것을 확인할 수 있었다. XRD로 계산된 격자상수 *a*는 증가(5.36 Å에

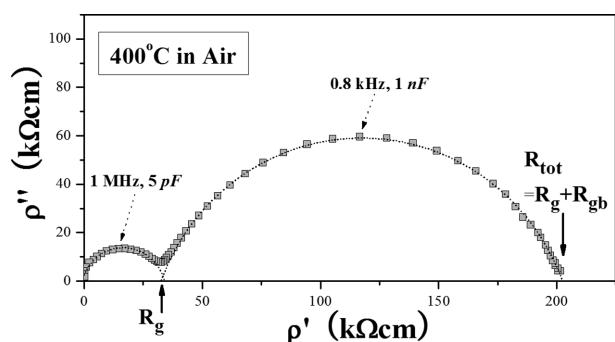


Fig. 1. Impedance spectra of LSM9191 at 400°C measured in dry air. The grain (R_g) and the grain boundary (R_{gb}) resistance values were separated.

서 5.42 Å)하고 c 는 감소(13.11 Å에서 13.07 Å)하였으나 능면체(rhombohedral) 격자 부피는 증가하였다. 소결체의 상대밀도는 98 % 이상으로 측정되었다. LSM의 미세구조는 1~2 μm 정도의 큰 입자와 0.4 μm 이하의 작은 입자가 동시에 관찰되었다. 선형계산법(linear interception method)으로 계산된 평균 입자크기는 약 0.7 μm 이다.

LSM9191의 전형적인 임피던스 패턴은 400°C 공기 중에서 측정된 Fig. 1의 모습이다. 입내 저항(R_g)과 입계 저항(R_{gb})은 잘 분리된 두 반원에서 계산된다. 그러나 온도가 500°C 이상 높아지면 두 반원이 겹치기 시작하여 750°C 이상에서는 입계 저항 부분의 반원이 거의 사라지게 된다. R_{gb} 대 R_g 의 비(R_{gb}/R_g)는 400°C에서는 ~6의 값이나 온도 증가에 따라 감소하며 700°C에서는 ~1 이하의 값을 보였다. 따라서 800°C 이상의 온도에서는 결

정 입계 저항(R_{gb})은 무시될 수 있으며, 결정립 저항이 대부분의 샘플 저항을 결정하였다.

임피던스 방법으로 공기 중에서 측정된 전기 전도도를 Fig. 2에 나타내었다. 고온부($T \geq 800^\circ\text{C}$) 및 저온부($T \leq 550^\circ\text{C}$)에서의 σ_{tot} 의 활성화 에너지는 각각 0.90 ± 0.01 eV 과 1.18 ± 0.03 eV로 Lybye 등[11]이 보고한 값(고온부 0.9 eV, 저온부 1.4 eV)과 고온부가 일치하였다. 전도성이 결정 입계에 의해 결정되는 저온부 영역에서는 전도도 및 활성화 에너지는 미세구조에 따라 바뀔 수 있다. 750°C 이하에서 R_g 와 R_{gb} 가 분리되었으며, R_{gb} 는 750°C에서 총 저항(R_{tot})의 ~20 %이다. 즉, 온도에 따른 입계 저항의 감소로 인해 800°C 이상에서 R_{tot} 은 R_g 에 의해 결정되었다. Fig. 2에 표시한대로 550°C 이하에서 입계 전도의 활성화 에너지와 입내 활성화 에너지는 1.22 ± 0.03 eV와 1.04 ± 0.03 eV로 분리된다. 따라서 입자 체적 전도(grain volume conduction)의 활성화 에너지는 저온에서 1.04 eV에서 고온에서 0.90 eV로 변한다.

Fig. 3에 나타난 산소분압에 따른 전도도는 실험방법에 기술한대로 a.c. 임피던스 방법(800°C에서 1000°C)과 4점-d.c.법(1200°C 이상)으로 측정하였다. Fig. 2에서 800°C 이상에서의 입계 저항은 아주 작은 값이므로 Fig. 3의 전도도는 입자 전도도(grain conductivity)이고, 이 값은 a.c. 임피던스와 4점 d.c. 에서 일치하였다. 전도도는 낮은 산소분압 영역(10^{-10} atm에서 10^{-18} atm)에서는 산소분압에 독립적이며, 높은 산소분압 영역(1 atm에서 10^{-4} atm)에서는 산소분압이 증가함에 따라 증가하였다. 역셉터인 Sr과 Mg의 도핑에 의해 산소공공이 생성되고,

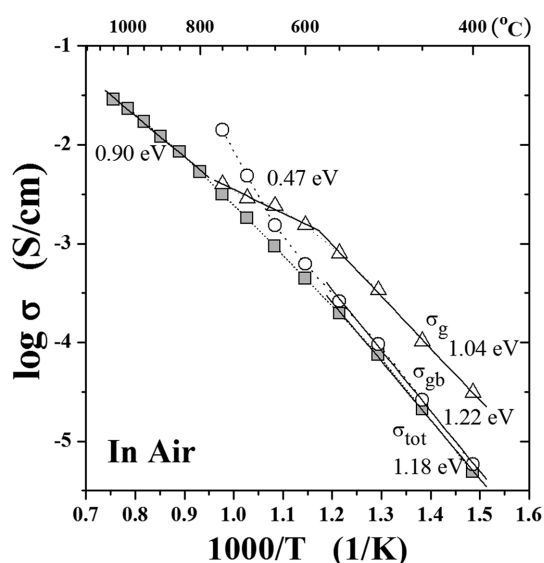


Fig. 2. The electrical conductivity of LSM9191 in air obtained from impedance data. The total conductivity (squares) was separated into the grain (circles) and the grain boundary (triangles) conductivity below 750°C. Data points are connected by dotted lines. Solid straight lines indicate fitting curves.

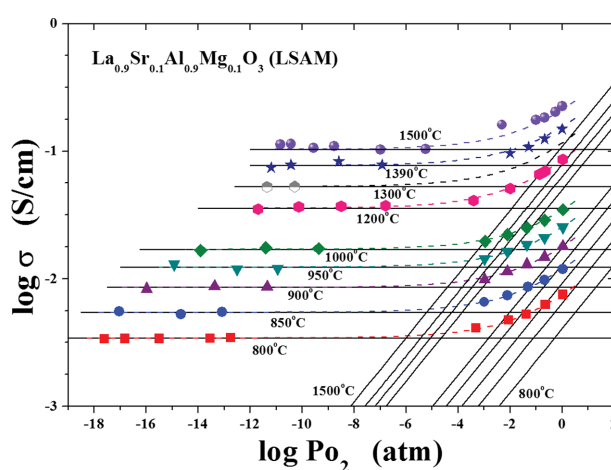


Fig. 3. The grain conductivity, plotted versus oxygen partial pressure for LSM9191, which was obtained from impedance data for $800^\circ\text{C} \leq T \leq 1000^\circ\text{C}$ and from 4-probe d.c. data for $T \geq 1200^\circ\text{C}$. The horizontal solid lines at low P_{O_2} are shown for the ionic conductivity and the sloped lines at high P_{O_2} represent the electronic conductivity. The dashed lines represent the total conductivity. All lines were obtained by best fitting the experimental data using the defect model.

높은 산소분압에서는 산소공공이 채워지며 정공(hole)이 생성되는 결합 모델로 Fig. 3의 산소분압에 따른 전도 거동을 설명할 수 있다. 이 결합 반응식과 반응 상수는 아래와 같다.



$$K_{ox} = \frac{[O_o^{\times}][h^{\cdot}]^2}{[V_o^{\bullet\bullet}](P_{O_2})^{1/2}} \quad (2)$$

생성된 산소공공의 농도는 억셉터 도펀트의 양에 의해 결정되어 고정되므로 식(2)에서 정공 전도는 $\sigma_h \propto PO_2^{1/4}$ 즉, 산소분압과 1/4의 기율기에 비례한다. 전체 전도도는 산소분압에 일정한 값을 가지는 이온 전도도(σ_{ion})와 산소분압에 비례하는 전자 전도도(σ_h)의 합으로 나타나며, 아래 식으로 피팅[12]하여 Fig. 3에 나타내었다.

$$\sigma_{tot} = \sigma_{ion} + \sigma_h^0 PO_2^{1/4} \quad (3)$$

식(3)에서 σ_h^0 는 1 atm에서의 전자 전도도이다.

Fig. 3의 피팅 결과로 이온 전도분율(ionic transference number, $t_{ion} = \sigma_{ion}/\sigma_{tot}$)을 온도와 산소분압에 따라 계산한 결과, Fig. 4에서처럼 LSAM9191은 10^{-10} atm 이하에서 t_{ion} 이 거의 1인 순수 이온 전도체이고 10^{-10} atm 이상의 산소분압에서는 혼합전도체 거동을 보인다. t_{ion} 은 온도가 높아짐에 따라 다소 증가하는 값으로 계산되었는데, 이는 Fig. 3의 피팅 결과를 아래 식으로 계산하여 구한 이온전도와 전자전도의 활성화 에너지로 설명 가능하다.

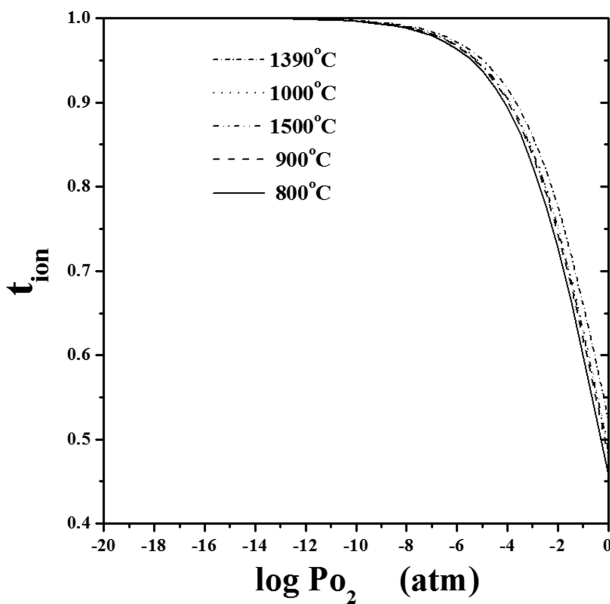


Fig. 4. The ionic transference numbers ($t_{ion} = \sigma_{ion}/\sigma_{tot}$) were plotted versus oxygen partial pressure for LSAM9191. They barely change with temperature.

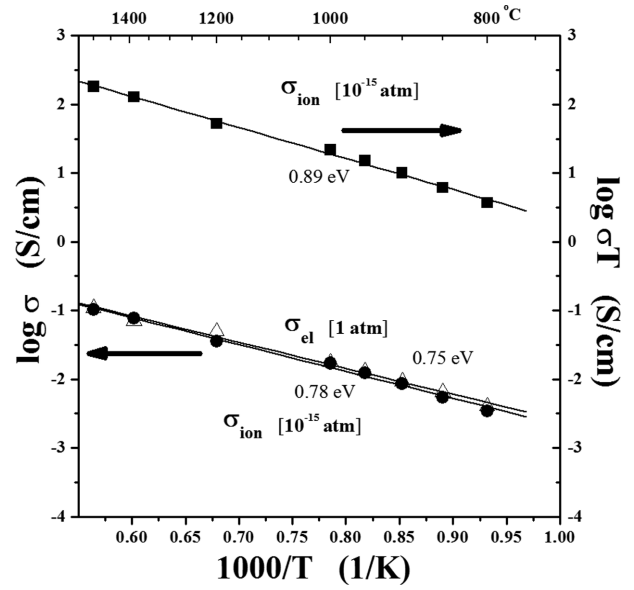


Fig. 5. The activation energies of LSAM9191 for the ionic conduction and the electronic conduction were calculated from the fitted data. The σ_{el} values are those at 1 atm.

$$\sigma_{ion} T = A \exp(-E_{ion}/RT) \quad (4)$$

$$\sigma_{el} = A \exp(-E_{el}/RT) \quad (5)$$

Fig. 5는 온도에 따른 이온전도와 1 atm에서의 전자전도를 각각 나타낸 것으로, 식(4)와 식(5)에 의해 이온전도의 활성화에너지(E_{ion})는 0.89 ± 0.02 eV, 전자전도의 활성화에너지(E_{el})는 0.75 ± 0.03 eV로 계산되었다. 이온전도의 활성화 에너지가 전자(정공) 전도의 활성화 에너지

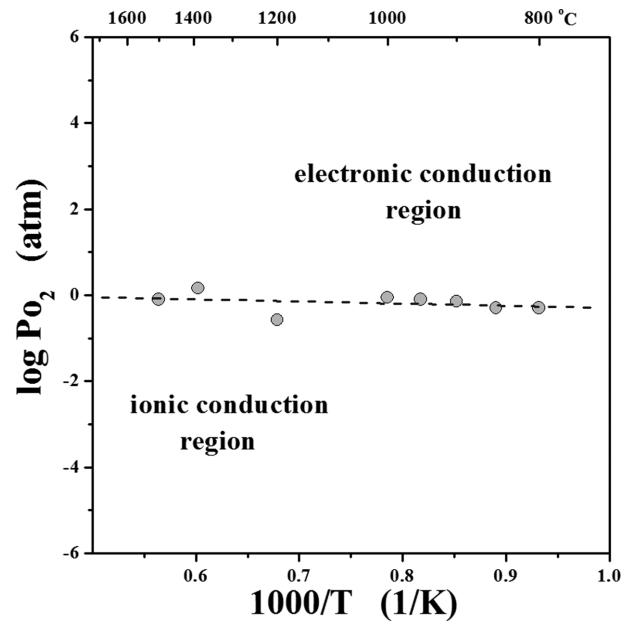


Fig. 6. The boundary P_{O_2} , dividing the ionic conduction region and the electronic conduction region, changes only slightly with temperature.

보다 다소 큰 값을 보이므로 온도가 높아짐에 따라 이온 전도의 분율(t_{ion})이 커지는 것을 설명할 수 있다. 온도에 따라서 이온전도와 전자전도가 같아지는 산소분압, 즉 $t_{ion} = 0.5$ 가 되는 산소분압을 계산하여 표시하면 Fig. 6에서처럼 이온 전도와 전자전도가 주도적인 산소분압 영역을 온도에 따라 확인할 수 있다. 이온과 전자 전도의 상대적 기여도를 온도와 비교하려면 경계 산소분압이 $\log \sigma$ 와 $\log P_{O_2}$ 좌표에서 표현되므로 식(5)로 이온전도의 활성화 에너지를 계산하여 비교하는 것이 좋다. 이 값은 Fig. 5에 표시된 대로 0.78 ± 0.03 eV로 전자전도의 활성화 에너지와 유사한 값이다. 1600°C에서의 경계 산소분압을 확인할 때, LSAM9191은 기본적으로 1 atm 이하에서 산소 이온 전도가 주도적인 산소이온 전도체로 판단 가능하다. 더 낮은 산소분압에서 전자의 전도(n-type electronic conduction)의 전도가 나타날 가능성을 더 확인할 필요가 있지만, 본 연구에서 조사된 정공 전도(hole conduction)의 기여로부터 판단하면 LSAM9191은 고온, 환원분위기에서 우수한 산소 이온 전도체로 우수한 화학적 안정성을 감안하면 용광(예를 들어 1600°C, 10~11 atm)에서의 산소 농도 등 거동을 관찰하는데 사용 가능할 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 10%의 Sr과 10% Mg가 도핑된 LaAlO₃(LSAM9191)의 전기전도도를 400°C부터 1000°C의 온도에서 임피던스법을 사용하여 측정하여 결정 입계와 입내 저항의 기여도를 분석하였다. 550°C 미만에서 결정 입계 저항이 지배적이거나 800°C 이상에서는 거의 사라졌다. 800°C부터 1500°C에서의 산소분압에 따른 전도도를 4점 d.c. 방법과 임피던스 분석을 통해 측정하였고, 결합 모델과 곡선 피팅을 사용하여 이온 및 전자 전도도로 분리하였다. 샘플 저항이 주로 입자 내부 특성에 의해 결정되는 온도 영역에서, LSAM9191은 낮은 산소분압에서 산소이온 전도체이고 높은 산소분압에서 혼합 전도체이다. 온도가 상승함에 따라 이온 전도를 보이는 산소분압 영역은 약간 증가하였다. 따라서, LSAM9191은 고온 및 낮은 산소분압에서 산소이온 전도체로서 가능성 있는 물질이다.

감사의 글

이 연구는 한국연구재단 이공학 개인기초연구지원사업비에 의해 지원되었음(NRF-2017R1D1A3B04029735).

References

- [1] 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 (1995) 215.
- [2] W.J. Weber, H.L. Tuller, T.O. Mason and A.N. Cormack, "Research needs and opportunities in highly conducting electroceramics", *Mater. Sci. Eng. B18* (1993) 52.
- [3] K. Huang, M. Feng, J.B. Goodenough and M. Schmerling, "Characterization of Sr-doped LaMnO₃ and LaCoO₃ as cathode materials for a doped LaGaO₃ ceramic fuel cell", *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3630.
- [4] T. Ishihara, H. Matsuda and Y. Takita, "Doped LaGaO₃ perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor", *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 3801.
- [5] J.W. Stevenson, T.R. Armstrong, L.R. Pederson, J. Li, C.A. Lewinsohn and S. Baskaran, "Effect of A-site cation nonstoichiometry on the properties of doped lanthanum gallate", *Solid State Ionics* 113-115 (1998) 571.
- [6] K. Yamaji, T. Horita, M. Ishikawa, N. Sakai and H. Yokokawa, "Chemical stability of the La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85} electrolyte in a reducing atmosphere", *Solid State Ionics* 121 (1999) 217.
- [7] T. Takahashi and H. Iwahara, "Ionic conduction in perovskite-type oxide solid solution and its application to the solid electrolyte fuel cell", *Energy Convers.* 11 (1971) 105.
- [8] K. Nomura and S. Tanase, "Electrical conduction behavior in (La_{0.9}Sr_{0.1})MIIIO_{3-δ} (MII=Al, Ga, Sc, In, and Lu) perovskites", *Solid State Ionics* 98 (1997) 229.
- [9] H. Hayashi, H. Inaba, M. Matsuyama, N.G. Lan, M. Dokiya and H. Tagawa, "Structure consideration on the ionic conductivity of perovskite-type oxides", *Solid State Ionics* 122 (1999) 1.
- [10] P.S. Anderson, F.M.B. Marques, D.C. Sinclair and A.R. West, "Ionic and electronic conduction in La_{0.95}Sr_{0.05}GaO_{3-δ}, La_{0.95}Sr_{0.05}AlO_{3-δ}, Y_{0.95}Sr_{0.05}AlO_{3-δ}", *Solid State Ionics* 118 (1999) 229.
- [11] D. Lybye, F.W. Poulsen and M. Mogensen, "Conductivity of A- and B-site doped LaAlO₃, LaGaO₃, LaScO₃ and LaInO₃ perovskite", *Solid State Ionics* 128 (2000) 91.
- [12] T.L. Nguyen, M. Dokiya, S. Wang, J. Tagawa and T. Hashimoto, "The effect of oxygen vacancy on the oxide ion mobility in LaAlO₃-based oxides", *Solid State Ionics* 130 (2000) 229.
- [13] K.K. Turekian and K.H. Wedepohl, "Distribution of the elements in some major units of the earth's crust", *GSA Bulletin* 72 (1961) 175.