

Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃계 이온전도체의 복소임피던스 특성

유광수 · 이종숙* · 김태송*

서울시립대학교 재료공학과

*한국과학기술연구원 세라믹스연구부

(1996년 4월 29일 접수)

Complex Impedance Spectra of Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃-Based Ionic Conductors

Kwang Soo Yoo, Jong-Sook Lee* and Tae Song Kim*

Dept. of Mater. Sci. and Eng., Seoul City Univ.

*Div. of Ceram., Korea Institute of Sci. and Tech

(Received April 29, 1996)

요 약

제조공정조건을 변화시켜 치밀한 Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃ 및 Li_{0.5}(Ln_{0.2}La_{0.3})TiO₃ (Ln=Nd, Gd) 이온전도체를 합성하였으며, Nd과 Gd이 치환된 경우 c축이 배가된 초격자 구조를 가졌다. 벌크 임피던스와 입계 임피던스를 분리하여 복소 임피던스 특성을 분석한 결과, Nd과 Gd의 치환이 입계 임피던스의 상대적인 감소에 영향을 주었으며, 온도가 증가함에 따라 입계에 의한 전도도가 상대적으로 증가하였다. 상온에서 Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃의 전기전도도는 약 10⁻¹Ω⁻¹cm⁻¹이었으며, 벌크전도도의 아레니우스 plot에서 전이점이 약 220°C에서 나타났다.

ABSTRACT

The dense Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃ and Li_{0.5}(Ln_{0.2}La_{0.3})TiO₃ (Ln=Nd, Gd) ionic conductors were prepared by change of processing conditions and obtained superstructures with doubling of c-axis by substitution of Nd and Gd. As results of complex impedance analysis through separation of bulk and grain boundary impedances, substitution of Nd and Gd in Li_{0.5}(Ln_{0.2}La_{0.3})TiO₃ affected on the relative decrease of grain boundary impedance and conductivities by grain boundary relatively increased as increasing temperature. The electrical conductivity of Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃ at room temperature was approximately 10⁻¹Ω⁻¹cm⁻¹ and the Arrhenius plot of bulk conductivity showed a transition point at about 220°C.

Key words: Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃, Ionic conductivity, Complex impedance

1. 서 론

비화학양론적 화합물인 산화물은 고온에서 높은 전기 전도도를 나타내어 산소센서, 가스센서, 습도센서 등으로 많이 사용되고 있으며, 최근에는 차세대 대체에너지중에서도 가장 유망한 고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell, SOFC)의 전해질(electrolyte), 전극 및 상호연결(inter-connect) 재료로 주목받게 되었다¹⁾.

또한, 휴대폰, 비디오 카메라, 노트북 PC, 전자 장난감 등 수많은 휴대용 전자제품에 사용되는 소형, 고용량 2차전지(secondary battery)의 수요는 급증하고 있는데, 현재 널리 사용되고 있는 2차전지인 니카드(Ni-Cd) 전지는 4~6개씩 묶어 팩 형태로 사용하고 있어 그 부피와

무게의 비중을 줄여야 할 필요성이 있으며, 사용후의 환경오염 문제에 직면해 있다²⁾. 차세대 무공해 2차전지로 한때 각광을 받았으며 현재 사용되고 있는 니켈-수소전지에 이어 리튬이온 2차전지가 리튬의 경량성, 높은 활성도에 따라 가장 높은 에너지밀도를 갖고 있어 최근 첨단전지로 급부상하고 있다³⁾.

리튬이온전도체 재료로 페로브스카이트(perovskite)형 복합산화물(ABO₃)중 A-site결핍 La_{0.67}TiO₃에서 Li_{0.33}La_{0.67-x}TiO₃와 같이 A-site에 Li 이온을 치환할 경우 높은 이온전도도를 나타내는 것으로 보고되었다⁴⁾. 이는 A-site에 들어간 Li이온의 전하운반자(charge carrier) 증가와 높은 이동도(mobility) 때문인 것으로 알려졌다. 또한, A-site 결핍형 페로브스카이트 구조가 정비구조(A/B ratio

=1)에 비하여 열역학적으로 안정한 구조인 것으로 나타났다²⁾. 그러나, $Li_xLa_{1-x}TiO_3$ 소결체는 고온에서 Li 산화물의 휘발, 상온에서의 조해성 등으로 Li 양의 조절 및 양질의 소결체 제조가 매우 어렵다. 또한, $Li_xLa_{1-x}TiO_3$ 소결체는 2차전지의 수요확대로 인하여 최근 연구가 활발해진 재료중의 하나인데, 지금까지 극저주파대역(very low frequency region, mHz 영역)에까지 걸쳐있는 임피던스 분석이 현재 널리 사용되고 있는 임피던스분석기(HP 4192A, 5 Hz~13 MHz)로는 어려웠다.

본 연구에서는 첫째, 이와같이 제조가 용이하지 않은 $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ 를 제조공정을 변화시키거나, $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ 를 출발 기본조성으로 하고, Li의 양을 0.5로 고정된 채 La의 일부를 각각 동일한 란탄나이드 계열로서 원자가가 같은 Nd 또는 Gd으로 치환한 조성인 $Li_{0.5}(Ln_{0.2}La_{0.3})TiO_3$ (Ln = Nd or Gd)을 양질의 이온전도체로 제조하는데 목적을 두었으며, 기본 물성이 측정되었다. 둘째 목적은 고성능 임피던스분석기(주파수 범위 : 0.5 mHz~10 MHz에서 측정)를 이용하여 $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ 전도체의 복소임피던스 그림으로 벌크와 입계의 명확한 임피던스 분리(전형적인 두개의 반원)와 벌크와 입계의 온도변화에 따른 전기전도도에의 기여도를 분석하였으며, Nd 또는 Gd의 치환이 복소임피던스 특성에 미치는 영향을 조사하여, Nd이나 Gd의 첨가효과를 $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ 계 전도체의 제조와 전기적 특성 측면에서 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편제조

이온전도체의 조성은 $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$, $Li_{0.5}(Nd_{0.2}La_{0.3})TiO_3$ 및 $Li_{0.5}(Gd_{0.2}La_{0.3})TiO_3$ 3종류로 하였으며, 순도 99.9% 이상의 Li_2CO_3 , La_2O_3 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 , TiO_2 분말을 출발 원료로 위의 조성에 알맞게 각각 무게를 달아 습식밀링, 건조, 하소, 성형, 소결의 전형적인 세라믹 제조공정을 이용하여 시편을 제조하였다. 이때, 습식밀링시 용매는 에탄올을 사용하였고, 분쇄는 마노유발을 이용하였으며, 하소는 분말상태로 1100°C에서 10시간 동안 행하였다. 성형 및 소결공정은 다음과 같이 3가지 방법으로, 가압 성형(pressing)은 2~3 mm 두께의 디스크 모양으로 Uniaxial Press(미국, Carver Co.)를 이용하여 700 kg/cm²의 압력에서 행하였으며, 정압성형(Cold Isostatic Pressing, CIP, 미국 Autoclave Eng., Model No. 71-3131)은 20,000 psi의 압력에서 행하였다.

1) Set #1: Pressing → Sintering(1250°C, 5 hrs)

2) Set #2: Pressing → Cold Isostatic Pressing → Sintering(1320°C, 5 hrs)

3) Set #3: Calcining(1200°C, 10 hrs, 2 times) → Pressing → Sintering(1350°C, 8 hrs)

위와 같이 3가지 방법의 제조공정으로 이온전도체를 합성한 이유는 란탄계열 화합물의 특징으로 보이는 심각한 조해성이 이미 하소된 분말에서도 발생하였으며, 소결체에서는 육안으로도 확인되는 기공들이 존재하였기 때문이다. 이러한 시편은 연마가 잘 되지 않았고, 또한 연마시 연마재가 기공을 통하여 시편내부로 깊숙히 침투해버리는 등, 전기적 특성을 측정하기에 부적합하였다. 특성측정을 위한 전극부착은 시편의 양면을 잘 연마한 후, Pt 케이스트를 스크린 프린팅하여 1200°C에서 10분 동안 열처리과정을 거쳐 행하였다.

2.2. 특성측정

2.2.1. 기본물성

소결체의 비중은 시편을 증류수 속에서 끓인 후 흰 수무게(W_{sub}), 포수무게(W_{sat})를 재고 완전 건조후 건조무게(W_d)를 재어 부피비중[bulk density, $d_{bulk} = W_d / (W_{sat} - W_{sub})$]을 계산하는 아르키메데스법을 이용하였다³⁾.

소결후 시편의 정확한 조성은 유도결합플라즈마분석기(Inductively Coupled Plasma Spectrometer, ICP, 미국, Thermo Jarrel Ash, Polyscan 61E)를 이용하여, 리튬의 휘발과 란탄계열 원료분말의 습기와의 반응성 등으로 실제 의도한 조성과 차이가 날 것으로 예상되는 Li, La, Nd, Gd 원소에 대한 화학분석을 하였다. 또한, XRD(네덜란드, Philips, Bragg-Brentano Diffractometer PW 1800)를 이용하여 소결체의 결정성을 분석하였다.

2.2.2. 임피던스 특성

고온 전기적 특성 측정은 양단에 황동캡이 장치된 알루미늄 튜브를 사용한 전기로를 이용하였다. 이 때, 황동캡에는 시편을 고온 측정로 내부에 고정시키기 위한 sample holder, 백금 리드선, R-type 열전대 등의 설비에 필요한 feedthrough, 가스 입/출구 등이 구비되어 있고 고온에서 장시간 사용시 sealing rubber의 경화를 방지하기 위하여 알루미늄 튜브 양쪽에 냉각수를 통하게 하였다. 전기적 특성 측정은 Impedance Analyzer(영국, Solatron, Model 1260A)를 이용하여 0.5 mHz에서 10 MHz까지의 범위에 걸쳐 임피던스를 측정하였으며, 측정결과는 GPIB 보드가 구비된 컴퓨터를 이용하여 파일로 받아 복소임피던스를 해석하였다. 또한, 온도변화에 따른 벌크와 입계의 전기전도도에 대한 아레니우스 plot은 각 측정온도에 대한 복소임피던스에 시편의 형

Table 1. Bulk Densities and Compositions of Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃-Based Ionic Conductors Determined by Archimedeian Method and ICP Analysis, respectively

Specimen	Sintering method	Density (g/cm ³)	Analytical composition (O: calculated)
Li _{0.5} La _{0.5} TiO ₃	Set #1	3.92	Li _{0.297} La _{0.456} TiO _{2.833}
	Set #2	3.82	Li _{0.311} La _{0.467} TiO _{2.838}
	Set #3	4.39	Li _{0.426} La _{0.434} TiO _{2.865}
Li _{0.5} (Nd _{0.2} La _{0.3})TiO ₃	Set #1	4.07	Li _{0.317} (Nd _{0.138} La _{0.251})TiO _{2.790}
	Set #2	4.04	Li _{0.390} (Nd _{0.138} La _{0.291})TiO _{2.791}
Li _{0.5} (Gd _{0.2} La _{0.3})TiO ₃	Set #1	4.18	Li _{0.492} (Gd _{0.173} La _{0.296})TiO _{2.857}
	Set #2	3.94	Li _{0.528} (Gd _{0.173} La _{0.288})TiO _{2.851}

상인자(전극면적/전극사이의 두께)를 곱하여 역시 주파수 변화로 그린 복소 비저항(resistivity)¹⁰⁾을 그려서 벌크와 인체의 비저항을 구한 다음 역수를 취하여 그린 것이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기본 물성

3.1.1. 밀도 및 화학조성 분석

소결후 시편의 부피비중 측정결과와 ICP 분석결과를 Table 1에 나타내었다. 이 때, 산소의 화학양론비는 Li, La, Ti의 전하가를 각각 -1, +3, +4로 고정된 후 시편의 양(positive) 화학양론비를 결정하고 이로부터 계산하였다¹¹⁾

Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃ 시편의 경우에 제조공정 변화에 따라 비중차이가 컸으며 Li/La 비(ratio)도 변하였다. Set #1 방법과 비교하여 Set #3 방법으로 제조하였을 때, Set #1보다 비중도 3.92에서 4.39로, Li/La 비도 0.65에서 출발 조성에 가까운 0.98로 변하여, 매우 양호한 소결체를 제조할 수 있었다. Set #1의 방법으로 제조한 시편의 ICP 분석결과로부터 소결시 다량의 리튬 휘발이 발생하였음을 알 수 있으며, 이 결과는 다른 연구자들의 보고¹²⁾와도 일치한다. Kawai와 Kuwano¹³⁾는 Li의 휘발을 예상하여 과량의 Li 산화물을 첨가하여 제조하였는데, 본 연구에서는 과량의 Li 산화물 첨가없이 공정조건을 개선하여 Li/La 비가 0.98인 시편을 제조할 수 있었다. 한편, Brous 등¹⁴⁾의 보고에 의하면, 원료분말의 강한 질산염처리리를 통하여 입자의 크기가 매우 작은 미분말로 만들었을 때 Li이 거의 100% 결합된 화합물의 제조가 가능하였다 이것은 Li이 일단 페로브스카이트 구조를 형성하면 안정하나 대부분의 고상반응법에서는 원료분말의 조대성으로 인하여 Li이 미처 페로브스카이트 구조를 형성하기 전에 Li 산화물상태로 휘발하는 것으로

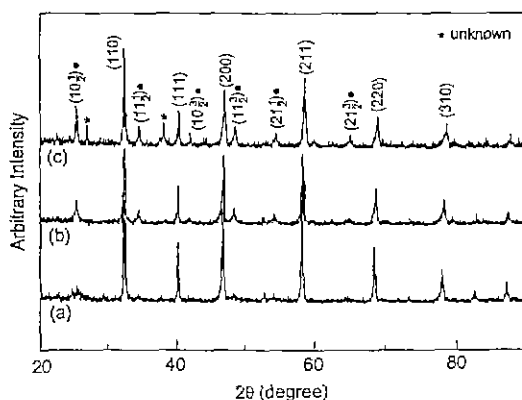


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (a) Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃ (Set #3), (b) Li_{0.5}(Nd_{0.2}La_{0.3})TiO₃ (Set #1), and Li_{0.5}(Gd_{0.2}La_{0.3})TiO₃ (Set #1).

●: superstructure

보인다. Set #3의 방법으로 소결한 시편의 경우에 성형 직전에 1200°C의 고온에서 두번 재하소과정을 거쳤으며, 새가지 제조공정중 가장 높은 소결온도(1350°C)와 가장 긴 소결시간(8 hrs)에서 제조하였음에도 불구하고 Li/La 비가 0.98로서 Li 휘발이 거의 없어 출발조성과 비슷하였다. 이 역시 Li의 증발이 그리 심각하지 않은 온도에서 열처리(하소) 후 분쇄과정을 두번 더 거치므로 비교적 미분말 상태가 되어 소결시 리튬의 휘발이 일어나지 않고 페로브스카이트 구조를 형성하는 것으로 이해될 수 있다. 소결온도와 유지시간에 다소 차이가 있어 절대비교는 할 수 없지만, Set #2의 방법은 Set #1보다도 좋지 못한 결과를 얻었다.

Table 1에서 보는 바와같이, La의 일부를 Nd 또는 Gd 산화물로 치환한 Li_{0.5}(Nd_{0.2}La_{0.3})TiO₃, Li_{0.5}(Gd_{0.2}La_{0.3})TiO₃ 시편은 Set #1의 방법으로도 충분히 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다.

3.1.2. X-선 회절 분석

소결체의 결정성을 알아보기 위한 X선 회절분석결과는 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)는 입방결정구조인 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 의 출발조성과 가장 가까운 소결체, 즉 Set #3의 방법에 의해 제조된 소결체의 XRD 패턴으로, 다른 연구자들의 결과와도 일치하였다^{5,12)}. $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 소결체의 경우, 소결온도(1200°C 이상) 및 유지시간을 증가시키면, 정방정 변형(tertagonal distortion)과 격자상수의 배가(doubling of lattice parameter) 현상이 일어난다고 알려져 있다¹²⁾. La의 일부를 Nd 또는 Gd으로 치환한 소결체의 XRD 패턴(Fig. 1(b), (c) 참조)에서는 ●으로 나타낸 c축이 배가된 초격자 구조(superstructure)의 peak가 나타났다. 초격자 구조는 일반적으로 페로브스카이트 구조(ABO_3)에서 A-site 결핍시 나타나며, A/B≅1에 가깝게 될 때 초격자 구조는 약화되어 가는 것으로 알려졌는데^{5,12)}, 본 연구결과도 일치하고 있다. 본 연구에서 제조한 시편의 평균입자크기는 전 시편에 걸쳐서 약 5 mm이었다.

3.2. 복소임피던스 특성

$\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 계 이온전도체에 대한 연구는 1987년 Bealous 등¹³⁾의 $\text{La}_{0.67}\text{-Li}_{0.33}\text{TiO}_3$ 에 대한 발표가 처음이고, 최근 Inaguma 등⁶⁾과, Kawai와 Kuwano³⁾의 보고가 잇따라 본 시스템의 전기적 특성에 대한 관심이 높아지고 있다

Pt 전극을 사용한 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 소결체에 대하여 0.5 mHz부터 10 MHz까지 주파수 변화에 의한 상온(20°C) 임피던스 측정 결과와 등가회로를 Fig. 2에 나타내었다. 등가회로 fitting은 상용 프로그램인 Equivcrt.pas¹⁴⁾를 이용하였으며, L은 Inductance, R은 Resistance, Q는 Constant Phase Element($\text{CPE} = A(j\omega)^{-n}$, $\omega = 2\pi f$, A : constant, f : frequency)로서, n=1일 때 순수한 Capacitance를 의미한다. 등가회로에서 L은 시편에서 Impedance Analyzer로 연결되는 리드선(Pt)에 의한 것이며, 두개의 R-Q 병렬회로는 각각 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 다결정 소결체의 벌크(bulk, grain interior)성분과 입계(grain boundary)성분에 해당된다. 마지막으로 Q_3 와 Q_4 성분은 이온 차단전극인 Pt에 의해 이온 운반자들이 전극계면에 쌓이거나 소결체 내부의 계면과 벌크 진역을 통해서 일어나는 polarization에 의한 것으로 사료된다. 이러한 저주파수 대역을 또 다른 R-Q 병렬회로로 해석할 경우 시뮬레이션한 결과가 실험데이터와 fitting이 잘 되지 않았으며 CPE 성분 하나로는 곡률을 가진 저주파수 부분을 시뮬레이션 할 수 없었으나, 두개 CPE의 병렬회로로 만족할만한 fitting 결과를 얻을 수 있었다.

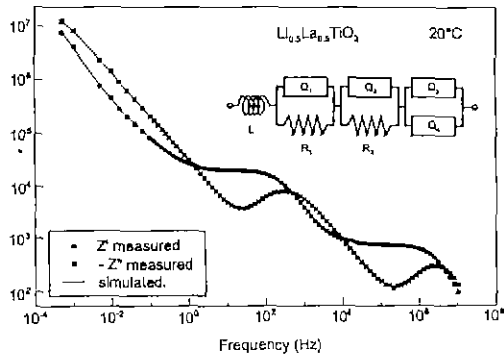


Fig. 2. Ac response and equivalent circuit of an electrochemical cell, Pt/ $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ (Set # 1)/Pt, obtained at 20°C.

Fig. 3은 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ (Set #1)의 전형적인 복소 임피던스 스펙트럼이다. Fig 3(a)의 상온 임피던스 스펙트럼에서 원점 부근의 고주파수 부분을 확대하여 보면 입계

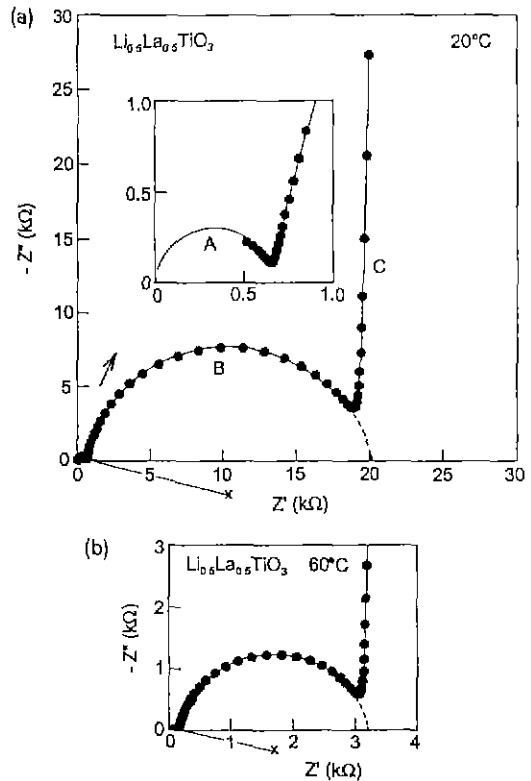


Fig. 3. Complex impedance spectra of $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ (Set # 1) obtained at (a) 20°C and (b) 60°C using Pt electrode. x: center of low-frequency semicircle.

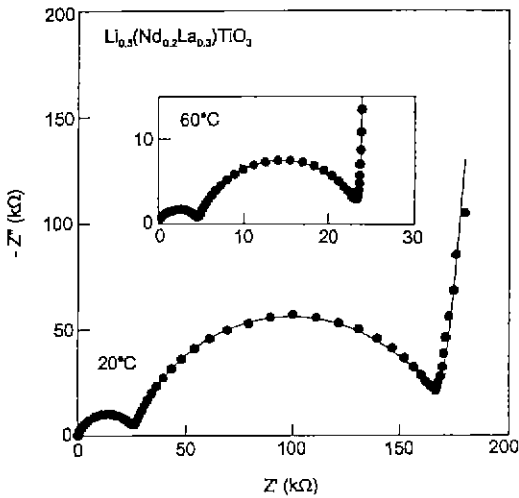


Fig. 4. Complex impedance spectra of Li_{0.5}(Nd_{0.2}La_{0.3})TiO₃ (Set #1) obtained at 20°C and 60°C using Pt electrode.

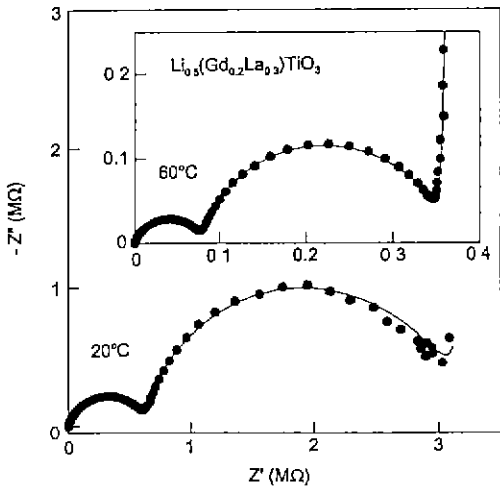


Fig. 5. Complex impedance spectra of Li_{0.5}(Gd_{0.2}La_{0.3})TiO₃ (Set #1) obtained at 20°C and 60°C using Pt electrode.

임피던스(반원 B, 약 20 kΩ)에 비해 매우 작은 벌크 임피던스(반원 A, 약 700 Ω)를 확인할 수 있었다. 그러나, 온도가 증가할수록 두 임피던스의 차이는 줄어들었다. Fig. 3(a)와 (b)의 입계 임피던스를 나타내는 저주파수 부분의 반원은 원의 중심이 실수축 아래에 위치한 "depressed semicircle"로 나타났는데, 일반적으로 입계 임피던스는 여러가지 불균일성 때문에 시상수가 널리 분포되어 있는 것으로 알려졌다³⁰. Fig. 3(a)에서 C는 등가 회로에서 Q₃와 Q₄에 해당하는 임피던스 특성이다.

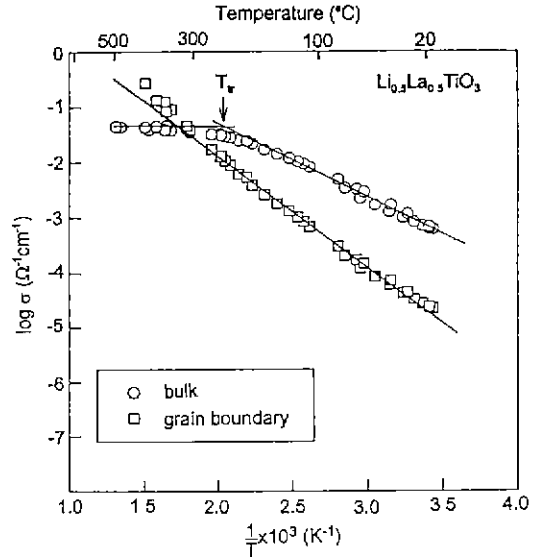


Fig. 6. Arrhenius plots of the conductivity for bulk and grain boundary of Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃ (Set #3).

Fig. 4와 5는 Li_{0.5}(Nd_{0.2}La_{0.3})TiO₃(Set #1)와 Li_{0.5}(Gd_{0.2}La_{0.3})TiO₃(Set #1)의 임피던스 특성으로, Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃에 비하여 전체적으로 저항이 커지면서 상온 임피던스 스펙트럼에서도 벌크 임피던스와 입계 임피던스를 구별할 수 있을 정도로 벌크와 입계의 저항값의 비(Z_{gb}/Z_{bulk})가 줄어들었음을 알 수 있다(Z_{gb}/Z_{bulk}=27.6, 6.2, and 3.5 for Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃, Li_{0.5}(Nd_{0.2}La_{0.3})TiO₃, Li_{0.5}(Gd_{0.2}La_{0.3})TiO₃, respectively). 이러한 경향은 Gd 치환의 경우가 Nd 치환보다 벌크와 입계의 저항값의 비가 감소하였다.

Fig. 6에 Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃(Set #3)의 벌크와 입계에 의한 전기전도도의 온도 의존성을 나타내었다. 상온에서 Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃의 전기전도도는 약 10⁻⁶ Ω⁻¹cm⁻¹이었으며, 온도가 증가할수록 벌크에 비하여 입계에 의한 전도도가 증가가 더 커져서 약 300°C에서는 두 전도도가 비슷한 값을 가졌으며, 300°C 이상에서는 입계에 의한 전도도가 벌크에 의한 전도도보다 더 큰 값을 가졌다. 이는 다결정 시편을 벌크와 입계 두 임피던스의 직렬회로로 모델링할 때 상온에서는 입계의 존재가 전도를 방해하는 역할을 하는데 고온으로 갈수록 그러한 입계의 차단효과가 줄어들다고 볼 수 있다. 즉, 300°C 이하에서는 입계의 전도도가 시편의 전체 전기전도도에 영향을 미치는 반면에, 300°C 이상에서는 벌크의 전도도가 전체 전도도에 영향을 미친다. 입계의 전도도는 전 측영역에서 거의 일직선에 가까운 단일 아레니우스 경향을 보이는 반면에, 벌크 전도도는 약 220°C(T_i)에서 기울기의 변화를 보였다. Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃의 경우 벌크 전도도의 저온상의 활성화에너지

는 0.30 eV인데 비하여 고온상은 0.11 eV이었으며, 입계 전도도의 활성화에너지는 전 영역에 걸쳐 0.45 eV이었다.

4. 결 론

$\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 이온전도체의 경우 Set #3의 제조공정으로 치밀하며 Li/La비가 0.98로서 출발조성에 가까운 A-site 결핍 페로브스카이트형 복합산화물을 제조하였으며, 상온 전기전도도가 약 $10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 인 우수한 전도체를 얻을 수 있었다. La의 일부를 Nd 또는 Gd으로 치환시켰을 때에는 Set #1의 제조공정으로도 치밀한 소결체 제조가 가능하였으며, X-선 회절분석 결과 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 소결체와 마찬가지로 c축이 बे가된 초격자 구조를 가졌다. 복소 임피던스 특성은 전 시편에 대하여 벌크 임피던스와 입계 임피던스를 구분할 수 있었으며, 상온에서 벌크와 입계의 저항값의 비(Z_{gb}/Z_{bulk})가 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 소결체의 경우 27.6, Nd를 치환했을 경우 6.2, Gd를 치환했을 경우 3.5로서 저항값의 비가 감소하는 경향을 보였다. 즉, 순수한 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 소결체보다는 Nd를 치환했을 때, Nd를 치환했을 때보다는 Gd를 치환했을 때, 벌크와 입계의 상대적인 값의 차이는 줄어들었으며 전형적인 복소임피던스 스펙트럼을 나타내었다. 전기전도도의 온도의존성을 나타내는 아레니우스 plot에서는 벌크의 전도도가 약 220°C에서 전이점을 나타내었다.

REFERENCES

1. J.T. Brown, "Solid Oxide Fuel Cell Technology," *IEEE Trans on Energy Conversion*, **3**(2), 193-198 (1988)
2. A.M. Azad, S Larose, and A. Akbar, "Review, Bismuth Oxide-based Solid Electrolytes for Fuel Cells," *J. of Mater. Sci.*, **29**, 4135-4151 (1994).
3. Y. Matsuda, "A New Age of Secondary Batteries," *Denki Kagaku*, **61**(12), 1338 (1993).
4. K.M. Abraham, "Directions in Secondary Lithium Battery Research and Development," *Electrochimica Acta*, **38**(9), 1233-1248 (1993).
5. H. Kawai and J. Kuwano, "Lithium Ion Conductivity of A-Site Deficient Perovskite Solid Solution $\text{La}_{0.97}\text{Li}_{0.03}\text{TiO}_3$," *J of Electrochem*, **141**(7), L78-L79 (1994).
6. Y. Inaguma, C. Liqun, M. Itoh, and T. Nakamura, "High Ionic Conductivity in Lithium Lanthanum Titanate," *Solid State Communications*, **86**(10), 689-693 (1993).
7. F. Munakata, M.Tanumura, K Takamoto, H. Kaneko, H. Yamaguchi, Y. Inoue, and Y. Akimune, "Effects of La-Deficiency and Substitution of Fe for Co in Solid-State Reaction between $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ and Al_2O_3 ," *J. Cearm. Soc Jpn*, **103**(10), 1041-1045 (1995).
8. A.I. Andrews, Ceramic Tests and Calculations, p. 37, John-Wiley and Sons, Inc., New York, 1957.
9. J.R. Macdonald, Impedance Spectroscopy, John-Wiley and Sons, New York (1987).
10. N. Bonanos, R.K. Slotwinski, B.C.H Steele, and E Butler, "Electrical Conductivity/Microstructural Relationships in Aged CaO and CaO+MgO Partially-Stabilized Zirconia," *J Materials Science*, **19**, 785-793 (1984).
11. J Brous, I Fankuchen, and E. Banks, "Rare Earth Titanates with a Perovskite Structure," *Acta Cryst*, **6**, 67-70 (1953)
12. A.G. Belous, G.N Novitskaya, S.V. Polyanetskaya, and Y.I. Gornikov, "Study of Complex Oxides with the Composition," *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, **23**(3), 470-472 (1987).
13. B.A. Boukamp, Equivalent Circuit User's Manual, Univ of Twente, Netherland, 1988.