

## Ba 첨가 LaBaGaO<sub>4</sub> 층상 Perovskite의 생성상과 전기전도도

이규형 · 김종화 · 김혜림 · 김 신\* · 이홍림<sup>†</sup>

연세대학교 세라믹공학과

\*(주)새빛 생산기술연구소

(2004년 6월 9일 접수; 2004년 7월 7일 승인)

### Phase Formation and Electrical Conductivity of Ba-Doped LaBaGaO<sub>4</sub> Layered Perovskite

Kyu-Hyoung Lee, Jong-Hwa Kim, Hye-Lim Kim, Shin Kim,\* and Hong-Lim Lee<sup>†</sup>

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

\*R&D Center, Sebit Co. Ltd., Chungnam-Do 330-816, Korea

(Received June 9, 2004; Accepted July 7, 2004)

#### 초 록

Ba가 첨가된 LaBaGaO<sub>4</sub> 층상 perovskite의 생성상과 전도거동에 대해 고찰하였다. LaBaGaO<sub>4</sub>의 La-site에 20 at% 이하의 Ba<sup>2+</sup> 이온을 첨가한 조성은 K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> 구조 사방정 단일상을 형성하였다. 건조분위기에서 La<sub>0.8</sub>Ba<sub>1.2</sub>GaO<sub>3.9</sub>는 높은 산소분압 영역에서 산소이온전도와 hole(p-type)전도의 혼합전도를 나타내었다. 수증기분위기에서는 수증기가 산소빈자리로 유입되어 proton 전도가 발생되었으며, 온도가 낮아질수록 총전도에 대한 proton 전도도의 기여가 증가하여 350°C 이하의 온도에서는 proton 전도가 지배적인 전도를 나타내었다. Proton 전도에 대한 활성화 에너지는 0.72 eV였다.

#### ABSTRACT

Phase formation and electrical conduction behavior of Ba-doped LaBaGaO<sub>4</sub> layered perovskite were studied. Orthorhombic single phase of K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>-type structure was observed for the composition range of  $0 \leq x \leq 0.2$  in the La<sub>1-x</sub>Ba<sub>1+x</sub>GaO<sub>4-δ</sub> system by X-ray analysis. In the dry atmosphere, La<sub>0.8</sub>Ba<sub>1.2</sub>GaO<sub>3.9</sub> exhibited mixed conduction of oxygen ion and hole (p-type) at high p(O<sub>2</sub>). However, in water vapor containing atmosphere, it showed proton conduction due to the incorporation of water into oxygen vacancies. As the temperature decreased, the contribution of proton conductivity to the total conduction increased and proton conduction was dominant below 350°C. The activation energy for proton conduction was calculated as 0.72 eV.

**Key words :** Layered perovskite, K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>-type structure, Oxygen ion conduction, Hole(p-type) conduction, Proton conduction

#### 1. 서 론

AO(ABO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>로 표현되는 층상 perovskite 산화물의 자성, 광촉매성, 초전도성, 이온전도성 등의 특성에 대한 연구가 보고되고 있다. 특히 K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> 구조로 널리 알려져 있는 n=1인 경우, 즉, AO(ABO<sub>3</sub>)계 산화물은 초전도체박막의 기판재료로서 많은 연구가 이루어져 왔다.<sup>1,2)</sup> 또한, 산소과잉 K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> 구조 산화물이 산소이온전도와 hole 전도(p-type 전도)의 혼합전도를 나타내는 것으로 보고되면서, 세라믹 연료전지의 공기극 재료로 응용하려는 시도가 진행 중이다.<sup>3,4)</sup> 이밖에도 산소부족 층상 perovskite 산화물의 산소이온전도 현상에 대한 연구결과가 보고되기 시작하였으며,

1990년 Goodenough 등이 n=3인 Sr<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>-type Ba<sub>8</sub>In<sub>6</sub>O<sub>17</sub>이 800°C에서  $1.7 \times 10^{-2}$  S/cm의 전도도를 나타내어 같은 온도에서 YSZ가 나타내는 전도도인  $2.9 \times 10^{-2}$  S/cm<sup>5)</sup>와 견줄만한 높은 산소이온 전도도를 나타내는 것으로 보고하면서 새로운 산소이온전도체로의 가능성을 제시하였다.<sup>6)</sup> 또한, n=2에 해당하는 Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-type에 대해서 1997년 Loye 등이 Ga와 In이 첨가된 Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>의 산소분압에 따른 전도거동 및 산소이온전도에 대한 연구결과를 보고하였다.<sup>7)</sup> 이러한 연구 이외에도 산소빈자리를 포함하는 층상 perovskite 산화물의 상 합성과 전도거동에 대한 연구가 현재까지 지속적으로 진행되고 있다.<sup>8-12)</sup>

최근 들어 K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> 구조를 나타내는 LaSr(Ba)Al(Ga,In)O<sub>4</sub> 계에 대한 산소이온전도성이 확인되면서, 이에 대한 연구가 보고되고 있다.<sup>9-11)</sup> 그러나 K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> 구조 산화물의 전도도는 비교적 낮은 것으로 보고되고 있는데, 예를 들어 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>1.2</sub>InO<sub>3.9</sub>의 산소이온전도도는 800°C에서  $5 \times 10^{-3}$  S/cm

<sup>†</sup>Corresponding author : Hong Lim Lee

E-mail : htm@yonsei.ac.kr

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

cm로 YSZ보다 상당히 낮은 것으로 보고되었다.<sup>9)</sup> 그러나 전도에 대한 활성화 에너지는 0.87 eV로 YSZ의 0.95 eV 보다 오히려 낮은 것으로 나타나 저온에서 우수한 전도 특성을 나타내는 새로운 물질개발에 대한 가능성을 제시하였다. 아직까지  $K_2NiF_4$  구조 산화물의 전도특성에 대해서는 많은 연구가 이루어지지 않고 있지만, 최근 들어 p-type 전도와 proton 전도 특성 등 새로운 전도특성이 보고되고 있어,<sup>10,11)</sup> 전도거동에 대한 연구의 필요성이 부각되고 있다. H. Iwahara 등은 H/D isotope 효과를 통해 수소분위기에서  $LaSrAlO_4$ 계와  $La_2SrAl_2O_7$ 계에 대한 proton 전도를 보고하였고,<sup>10)</sup> Li 등은  $LaBaGaO_4$ 계 산화물이 높은 산소분압에서는 p-type 전도를 나타내고, 수증기 분위기 하에서는 proton 전도를 나타내는 것으로 보고하였다.<sup>11)</sup> 이전의 연구에서  $LaBaGaO_4$ 는  $LaO_{1.5}-SrO-GaO_{1.5}$  3성분계의 화합물의 하나로 생성됨을 보고한 바 있으며,<sup>13)</sup> 연구에서는  $LaBaGaO_4$ 계의 산소분압에 따르는 전도거동으로부터 hole 전도와 산소이온전도의 관계를 규명하고, 수증기 분위기 하에서의 proton 전도거동을 고찰하였다.

## 2. 실험방법

출발물질로 상용  $La_2O_3$  (순도 99.9%),  $BaCO_3$  (99.95%),  $Ga_2O_3$  (99.9%) 분말을 사용하였다. 분말표면에 흡착된 수분 제거를 위해  $BaCO_3$  분말은 200°C 건조기에서 24 h 유지하였고,  $Ga_2O_3$  분말과  $La_2O_3$  분말은 1100°C에서 1시간 동안 하소하였다. 하소한 분말을 조성비에 맞게 칭량하고 알루미늄 유발을 사용하여 2시간동안 습식과 건식법으로 혼합하였다. 혼합분말을 disc 형태로 일축 가압 성형하고, 상 형성을 위해 공기 중에서 1300°C에서 5시간동안 열처리하였다. 최종 시편의 균질화를 위하여 열처리한 disc를 다시 분쇄하고 혼합한 후 같은 조건에서 2회 반복 열처리하였다. 이러한 과정을 통해 얻은 분말을 지름 12 mm의 disc 형태로 일축 성형하고, 성형한 시편을 최종적으로 1400°C에서 5시간동안 유지하여 소결하였다. 이때, 상 안정성과 열응력에 의한 시편의 파괴 방지를 위하여 냉각속도는 10°C/min로 하였다. 소결체의 상분석은 X-ray 회절 분석기(D/MAX RINT 2000 diffractometer with  $Cu K\alpha$  radiation)를 사용하여  $2\theta=10\sim 80^\circ$ 에서 분석하였다. 전기전도도는 분위기 조절이 가능한 tube형 furnace에서 교류 2단자법을 사용하여 1000°C부터 냉각하면서 측정하였다. 이때 전극으로는 백금 paste를 사용하였고, LCR meter (Hewlett Packard 4284A LCR meter)를 이용하여 측정된 임피던스 data로부터 bulk, grain-boundary, 전극의 저항을 측정하였다.

전도도는 건조분위기와 수증기분위기에서 각각 측정되었으며, 건조분위기는 전도도 측정 시에 수증기의 유입에 의한 proton 전도의 영향을 방지하기 위해 액체질소 trap

또는 dry ice/ethanol trap을 이용하였다. Dry  $N_2$  분위기는 액체질소 trap을 통과시킨 질소가스 분위기를, dry  $O_2/N_2$  혼합 분위기 및 dry  $H_2$  분위기는 각각 dry ice/ethanol trap을 통과시킨  $O_2/N_2$  혼합가스 분위기 및 수소가스 분위기를 나타낸다. 이때  $O_2/N_2$  혼합가스의 산소분압은 지르코니아 셀을 이용한 기전력 측정에 의해 구하였다. 또한 수증기분위기는 0°C의 water bath(수증기압 6.1 hPa)를 통과시킨 질소가스(wet  $N_2$  분위기)로 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. $La_{1-x}Ba_{1+x}GaO_{4-\delta}$ ( $0 \leq x \leq 0.2$ )의 생성상

$LaBaGaO_4$ 의 La-site에  $Ba^{2+}$  이온을 0~20 at% 첨가한 조성에 대한 XRD pattern을 Fig. 1에 나타내었다.  $Ba^{2+}$  이온을 20 at%까지 첨가한 조성( $La_{1-x}Ba_{1+x}GaO_{4-\delta}$ ,  $0 \leq x \leq 0.2$ )은 모두  $K_2NiF_4$  구조 사방정(orthorhombic)  $LaBaGaO_4$  단일상을 형성하는 것으로 나타났으며, 이차상 또는 다른 구조에 의한 peak는 나타나지 않았다. 이는  $0 \leq x \leq 0.2$ 의 조성에서 단일상이 형성되며,  $x > 0.2$ 인 경우에는  $LaBaGaO_4$  구조 이외의 2차상이 생성되는 것으로 보고한 P. Slater 등의 연구결과와 일치한다.<sup>11)</sup> 또한, Kato 등도  $La_{1-x}Sr_{1+x}InO_{4-\delta}$ 계에서  $x=0.2$  조성까지 단일상이 형성됨을 보고한 바 있다.<sup>9)</sup> 그러나 최근  $La_{1-x}Sr_{1+x}GaO_{4-\delta}$ 계에서 La-site에 대한  $Sr^{2+}$  이온의 치환고용량이 0.1 미만인 결과가 저자에 의해서 얻

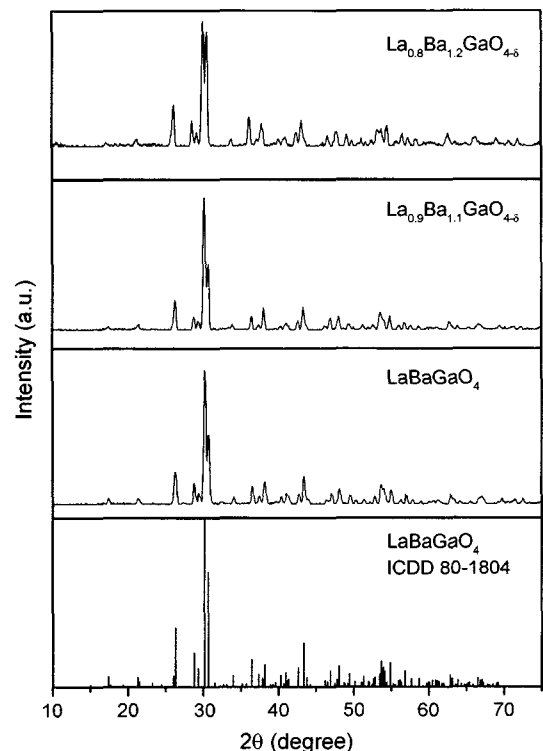
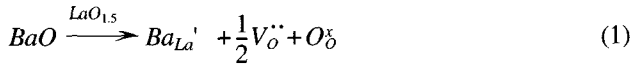


Fig. 1. XRD patterns of  $La_{1-x}Ba_{1+x}GaO_{4-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) sintered at 1400°C for 5 h in air.

어졌으며, 이러한 결과는 LaO<sub>1.5</sub>-SrO-GaO<sub>1.5</sub> 3성분계의 화합물 중에서 LaSrGaO<sub>4</sub> 화합물이 정량비에서 벗어나지 않는다고 보고한 P. Majewski 등의 결과와도 일치한다.<sup>14)</sup> 또한, La<sub>1-x</sub>Sr<sub>1+x</sub>AlO<sub>4-δ</sub>계에서 La-site에 대한 Sr의 고용한계는 0.1까지인 것으로 보고<sup>10)</sup>되는 등 경향성을 찾기 어렵다. 따라서 La<sub>1-x</sub>A<sub>1+x</sub>BO<sub>4-δ</sub>(A=알카리토륨이온, B=+3가 양이온) K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> 구조에서 La-site에 대한 알카리토륨이온의 치환고용량에 대해서는 더 많은 연구가 이어져야 할 것으로 생각된다.

La<sub>1-x</sub>Ba<sub>1+x</sub>GaO<sub>4-δ</sub>계에서 단일상이 형성되는 경우에는, 첨가된 Ba<sup>2+</sup> 이온이 La-site에 치환고용되어 전기적 중성을 유지하기 위한 산소빈자리가 생성될 것으로 보이며, 이에 대한 반응은 식(1)과 같다.



여기서 Ba<sub>La</sub>는 유효하전 -1의 La-site에 치환된 Ba<sup>2+</sup> 이온, V<sub>O</sub><sup>••</sup>는 유효하전 +2의 산소빈자리, O<sub>δ</sub>는 산소자리에 위치한 산소를 나타낸다. 산소빈자리의 생성에 대한 제안은 다음 항의 전도현상의 결과로부터 뒷받침되며, 따라서 단일상을 나타내는 조성은 식(1)에 의해 결정되어 Ba<sup>2+</sup> 이온을 10, 20 at% 첨가한 경우는 각각 La<sub>0.9</sub>Ba<sub>1.1</sub>GaO<sub>3.95</sub>와 La<sub>0.8</sub>Ba<sub>1.2</sub>GaO<sub>3.9</sub>로 생각할 수 있으며, Ba<sup>2+</sup> 이온의 첨가량이 증가 할수록 생성된 산소빈자리의 수가 많아지게 된다.

### 3.2. La<sub>0.8</sub>Ba<sub>1.2</sub>GaO<sub>3.9</sub>의 전도특성

저원자가 이온의 첨가에 의해 격자 내에 산소빈자리가 형성된 산화물은 산소이온전도의 발생이 가능하다. 또한 주위 분위기의 산소분압에 따라서 산소이온전도 이외의 hole 전도(p-type 전도)와 electron 전도(n-type 전도) 등의 전자전도가 일어날 수 있다. 산소이온전도도가 전자전도도보다 매우 높은 값을 나타내는 산화물은 산소이온전도체로, 반대로 전자전도도가 매우 높은 산화물은 전자전도체로 응용되며, 두 전도도가 비슷한 경우에는 혼합전도체로 응용된다. 최근에는 수증기분위기 또는 수소분위기 중에서 proton 전도를 나타내는 산화물에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다.

3.2.1. 건조분위기에서의 산소분압에 따른 전도거동 : 산소이온전도 및 Hole전도

900°C에서 La<sub>0.8</sub>Ba<sub>1.2</sub>GaO<sub>3.9</sub>의 전기전도도를 dry ice/ethanol trap을 통과시킨 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 혼합가스(dry O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 혼합 분위기) 및 수소가스(dry H<sub>2</sub> 분위기)에서 측정하였으며, 산소분압이 증가함에 따라서 전기전도도가 증가하는 전형적인 hole 전도(p-type 전도)를 나타내었다. Hole 전도기구를 분석하기 위해서 측정된 전기전도도(σ)를 산소분압의 1/x 제곱(즉, p(O<sub>2</sub>)<sup>1/x</sup>)에 대해 plot한 결과 x=4인 경우에 전도도가 직선적으로 변화하였으며, Fig. 2에 이 결과를 나타내었다.

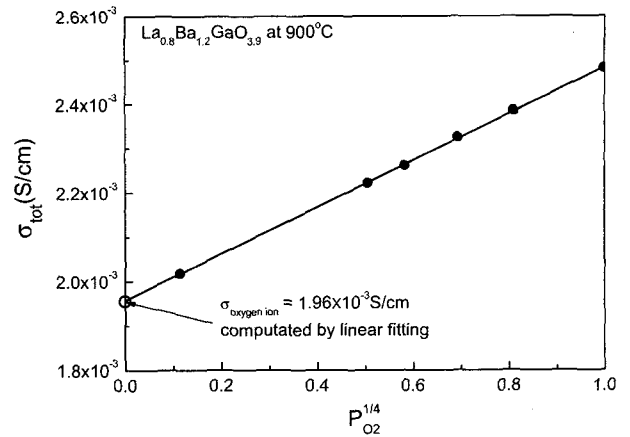
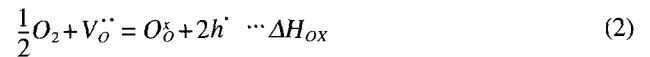


Fig. 2. Electrical conductivity of La<sub>0.8</sub>Ba<sub>1.2</sub>GaO<sub>3.9</sub> as a function of oxygen partial pressure.

전기전도도가 산소분압의 1/4 제곱에 비례하여 증가하는 hole 전도기구는 일반적으로 분위기 중의 산소가 격자 내의 산소빈자리로 유입되어 생성되는 다음 반응식(2)로 설명될 수 있다.



여기서 h<sup>•</sup>는 hole, ΔH<sub>OX</sub>는 산화(oxidation)반응 엔탈피를 나타낸다.

한편, 반응 (2)에 대한 평형상수(K<sub>OX</sub>)는 다음 식(3)과 같이 표현된다.

$$K_{OX} = \frac{p^2}{[V_{O}^{\bullet\bullet}]p(O_2)^{1/2}} \propto \exp\left[-\frac{\Delta H_{OX}}{2kT}\right] \quad (3)$$

여기서 p는 hole의 농도이다. 결국 hole 전도도는 다음 식(4)에 의해 산소분압의 1/4 제곱에 비례하게 된다.

$$p \propto p(O_2)^{1/4} [V_{O}^{\bullet\bullet}]^{1/2} \exp\left[-\frac{\Delta H_{OX}}{2kT}\right] \quad (4)$$

따라서 전자에 의한 electron 전도(n-type 전도)와 수증기에 의한 proton 전도가 개입되지 않고, hole 전도도가 산소분압의 1/4 제곱에 비례하는 경우 총 전도도(σ<sub>total</sub>)는 다음 식(5)와 같이 산소분압에 의존하지 않는 산소이온 전도도(σ<sub>oxygen ion</sub>)와 산소분압에 의존하는 hole 전도도(σ<sub>hole</sub> = σ<sub>p</sub>p(O<sub>2</sub>)<sup>1/4</sup>)의 합으로 나타낼 수 있다.

$$\sigma_{total} = \sigma_{oxygen\ ion} + \sigma_p p(O_2)^{1/4} \quad (5)$$

여기서 σ<sub>tot</sub>은 총 전도도, σ<sub>oxygen ion</sub>는 산소 이온에 의한 전도도, σ<sub>p</sub>는 산소분압 1 atm에서의 hole 전도도, p(O<sub>2</sub>)는 산소분압이다. Fig. 2에 나타낸 바와 같이 직선을 외삽하여 p(O<sub>2</sub>)=0일 때 얻은 절편값(1.96 × 10<sup>-3</sup> S/cm)은 산소분압에 무관한 값이므로 식(5)의 산소이온전도도, σ<sub>oxygen ion</sub>

가 되며, dry H<sub>2</sub> 분위기에서 측정된 전도도 값  $2.03 \times 10^{-3}$  S/cm와 거의 일치하는 결과를 얻을 수 있었다. 따라서 식 (5)는 900°C에서 아래의 식(5-1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\sigma_{total} = 1.96 \times 10^{-3} + 5.26 \times 10^{-4} \cdot p(O_2)^{1/4} \quad (5-1)$$

일반적으로 총전도도와 산소이온전도도의 비( $\sigma_{oxygen\ ion}/\sigma_{total}$ )가 0.99 이상일 경우를 순수한 산소이온전도라고 하며, La<sub>0.8</sub>Ba<sub>1.2</sub>GaO<sub>3.9</sub>는 Fig. 2의 결과로부터 900°C에서  $2.1 \times 10^{-6}$  atm 이하의 산소분압에서는 순수한 산소이온전도를 나타내고 이 보다 높은 산소분압에서는 산소이온전도와 hole 전도의 혼합전도를 나타내는 것으로 계산되었다. 한편, 1000°C에서의 산소이온 전도도는  $5.7 \times 10^{-3}$  S/cm로 측정되었으며, 이 값은 YSZ의 산소이온전도도보다 15배 이상 낮은 값을 나타내며, 같은 K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> 구조 사방정인 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>1.2</sub>InO<sub>3.9</sub>의 800°C에서의 산소이온전도도와 비슷한 값이다.<sup>9)</sup> K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>구조인 La<sub>0.8</sub>Ba<sub>1.2</sub>GaO<sub>3.9</sub>의 산소이온전도도가 낮은 이유로는 층상구조이기 때문에 산소빈자리의 3차원적인 이동에 제약을 받으며, 또한 결정구조가 사방정으로 산소 8면체의 뒤틀림이 크기 때문인 것으로 생각된다.

3.2.2 수증기분위기에서의 전도거동 : Proton 전도

전도도에 대한 수증기의 영향을 관찰하기 위하여 x=0, 0.2 조성에 대해 0°C water bath(P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>=6.1 hPa)를 통과시킨 wet N<sub>2</sub> 분위기에서 전도도를 측정하였으며, Fig. 3에 결과를 나타내었다. LaBaGaO<sub>4</sub>의 경우에는 전도도가

매우 낮게 측정되었는데, 이는 전도를 일으키는 산소빈자리가 거의 없기 때문인 것으로 생각된다. Proton 전도 거동을 좀 더 자세히 확인하기 위해 La<sub>0.8</sub>Ba<sub>1.2</sub>GaO<sub>3.9</sub>에 대해서 liquid-N<sub>2</sub> trap을 통과시킨 dry N<sub>2</sub> 분위기에서의 전도도를 함께 측정하였다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 900°C 이하의 온도에서는 wet N<sub>2</sub> 분위기에서 측정된 전도도가 dry N<sub>2</sub> 분위기에서 측정된 값보다 높게 나타나 proton에 의한 전도가 발생하였음을 알 수 있었다. 이와는 달리 950°C 이상에서 wet N<sub>2</sub> 분위기와 dry N<sub>2</sub> 분위기에서 측정된 전도도 값이 거의 일치하여, 이 온도 영역에서는 proton 전도는 거의 없고, 산소이온에 의한 전도가 지배적인 것을 확인할 수 있었다.

Proton 전도는 외부의 수증기가 격자내의 산소빈자리로 유입되어 proton 결함(OH<sub>o</sub><sup>-</sup>)이 생성되는 다음 식(6)과 같은 반응에 의해 발생하는 것으로 알려져 있으며, 주로 perovskite 구조에 대한 연구가 활발히 진행 중이다.



이러한 결합생성 반응은 발열반응이기 때문에 고온에서는 반응이 제한되고, 저온으로 갈수록 반응이 활발히 진행된다.<sup>15)</sup> 따라서 proton 전도는 일반적으로 1000°C 이상의 고온에서는 잘 관찰되지 않으며, 온도가 낮아질수록 활성화 되는 경향을 나타낸다. 이러한 경향은 Fig. 3에서도 관찰되는데 온도가 감소할수록 wet N<sub>2</sub> 분위기에서 측정된 전도도와 dry N<sub>2</sub> 분위기에서 측정된 값과의 차이가 점차적으로 증가하는 결과를 나타낸다. 900°C 근방에서 시작된 proton 전도는 온도가 감소함에 따라 350°C까지는 전체 전도도에 대한 그 기여가 점차적으로 증가하였다. 이 온도 영역에서는 산소이온과 proton의 혼합이온전도성을 나타내어 Arrhenius plot이 일정한 기울기를 나타내지 못하였고, 반면 350°C 이하의 온도에서는 전도도의 Arrhenius plot의 기울기가 일정해지는 거동을 나타내며, wet N<sub>2</sub> 분위기에서의 전도도가 dry N<sub>2</sub> 분위기에서 측정된 1000~450°C의 전도도결과로부터 추산한 350°C 이하에서의 산소이온전도에 비해 수십 배 이상의 전도도를 나타내는 결과로부터 proton 전도가 완전히 지배적이 되는 것으로 나타났다. Fig. 3에 나타낸 1000°C부터의 전도도는 grain(bulk)과 grain boundary의 성분을 모두 포함하는 electrolyte에 대한 전도도이다. 또한, proton 전도가 우세한 350°C 이하의 온도에 대해 임피던스 데이터로부터 bulk 전도도를 나타내었다. Proton 전도도가 직선적으로 변화하는 bulk 전도도의 기울기로부터 계산한 proton 전도에 대한 활성화 에너지는 0.72 eV였다.

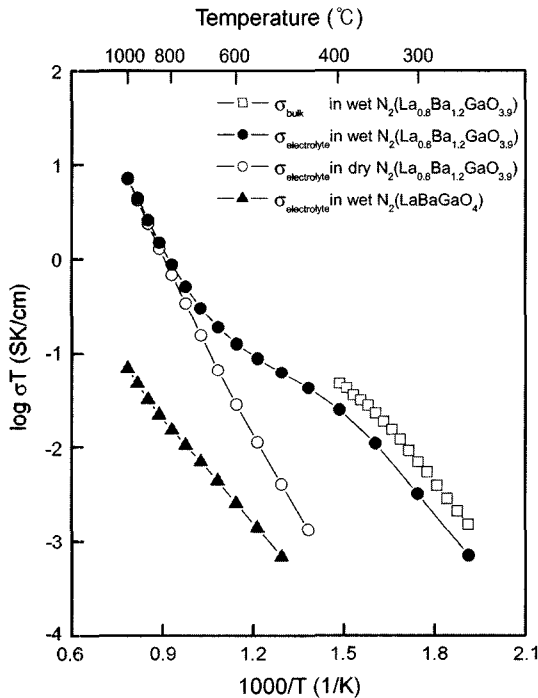


Fig. 3. Temperature dependence of conductivity of La<sub>1-x</sub>Ba<sub>1+x</sub>GaO<sub>4-δ</sub>.

4. 결 론

La<sub>1-x</sub>Ba<sub>1+x</sub>GaO<sub>4-δ</sub> (0 ≤ x ≤ 0.2)계 산화물의 생성상 분석과

전도도 측정을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. LaBaGaO<sub>4</sub>의 La-site에 20 at% 이하의 Ba<sup>2+</sup> 이온을 첨가한 조성은 K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> 구조 사방정 단일상을 나타내었다.
2. Dry ice-ethanol trap을 통과한 건조분위기에서 측정된 900°C에서의 전도도 결과로부터, La<sub>0.8</sub>Ba<sub>1.2</sub>GaO<sub>3.9</sub>는 2.1 × 10<sup>-6</sup> atm 이하의 산소분압에서는 산소이온에 의한 전도만을 나타내는 것으로 계산되었고, 이보다 높은 산소분압에서는 산소이온전도와 hole에 의한 전도의 혼합전도를 나타내었으며, hole 전도는 분위기 중의 산소가 격자내의 산소빈자리로 유입되어 생성되는 hole에 의한 것으로 보인다.
3. 1000°C에서의 산소이온전도도는 5.7 × 10<sup>-3</sup> S/cm로 고체산화물연료전지의 전해질로 응용되는 YSZ의 산소이온전도도보다 15배 이상 낮은 값을 나타내었으며, 같은 K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> 구조 사방정인 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>1.2</sub>InO<sub>3.9</sub>의 800°C에서의 산소이온전도도와 비슷한 값을 나타내었다.
4. 수증기 분위기에서는 La<sub>0.8</sub>Ba<sub>1.2</sub>GaO<sub>3.9</sub>는 proton 전도를 나타내었으며, 분위기 중의 수증기가 산소빈자리로 유입되어 발생된 proton에 의한 전도로 생각된다. 온도가 낮아질수록 총 전도도에 대한 proton 전도의 기여는 증가하여 350°C 이하의 온도에서는 순수한 proton 전도를 나타내었다. Proton 전도도가 직선적으로 변화하는 온도영역에서 구한 proton 전도에 대한 활성화 에너지는 0.72 eV였다.

## REFERENCES

1. A. V. Novosselov, G. V. Zimina, A. A. Filaretov, O. A. Shlyakhtin, L. N. Komissarova, and A. Pajczkowska, "On the Synthesis and Thermodynamic Properties of SrLaGaO<sub>4</sub>-SrLaAlO<sub>4</sub> Solid Solutions," *Mater. Res. Bull.*, **36** 1789-98 (2001).
2. E. J. Opila, H. L. Tuller, and B. J. Wuensch, "Oxygen Tracer Diffusion in La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4-y</sub> Single Crystals," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [9] 2363-69 (1993).
3. V. V. Kharton, A. P. Viskup, A. V. Kovalevsky, E. N. Naumovich, and F. M. B. Marques, "Ionic Transport in Oxygen-Hyperstoichiometric Phases with K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>-Type Structure," *Solid State Ionics*, **143** 337-53 (2001).
4. A. J. Jennings and S. J. Skinner, "Thermal Stability and Conduction Properties of the La<sub>x</sub>Sr<sub>2-x</sub>FeO<sub>4+δ</sub> System," *Solid State Ionics*, **152-153** 663-67 (2002).
5. S. J. Skinner and J. A. Kilner, "Oxygen Ion Conductors," *Mater. Today*, **6** [3] 30-7 (2003).
6. Y. S. Zhen and J. B. Goodenough, "Oxygen-Ion Conductivity in Ba<sub>8</sub>In<sub>6</sub>O<sub>17</sub>," *Mater. Res. Bull.*, **25** 785-90 (1990).
7. C. Navas and H. C. zur Loye, "Conductivity Studies on Oxygen-Deficient Ruddlesden-Popper Phases," *Solid State Ionics*, **93** 171-76 (1997).
8. Y. Matsushima, N. Ishizawa, and N. Kodama, "Synchrotron X-Ray and Molecular Dynamics Studies of CaYAlO<sub>4</sub>: The Role of Heterovalent Solutes in K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>-Type Solid Solutions," *Physica C*, **338** 166-69 (2000).
9. S. Kato, M. Ogasawara, M. Sugai, and S. Nakata, "Synthesis and Oxide Ion Conductivity of New Layered Perovskite La<sub>1-x</sub>Sr<sub>1+x</sub>InO<sub>4-δ</sub>," *Solid State Ionics*, **149** 53-7 (2002).
10. T. Shimura, Y. Tokiwa, and H. Iwahara, "Protonic Conduction in Lanthanum Strontium Aluminate and Lanthanum Niobate-Based Oxides at Elevated Temperatures," *Solid State Ionics*, **154-155** 653-58 (2002).
11. S. Li, F. Schönberger, and P. Slater, "La<sub>1-x</sub>Ba<sub>1+x</sub>GaO<sub>4-x/2</sub>: A Novel High Temperature Proton Conductor," *Chem. Comm.*, 2694-95 (2003).
12. A. Magrez, J. P. Morniroli, M. T. Caldes, A. M. Marie, O. Joubert, and L. Brohan, "Using CBED and Crystallographic Image Processing to Evidence a Structural Distortion in a New Family of Ionic Conductor Sr<sub>1-x</sub>La<sub>1+x</sub>Al<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 1.7)," *J. of Solid State Chem.*, **172** 243-51 (2003).
13. S. Kim, K. T. Lee, and H. L. Lee, "Phase Relationship of Barium and Magnesium Doped LaGaO<sub>3</sub> Perovskite Oxides," *Mater. Lett.*, **52** 342-49 (2002).
14. P. Majewski, M. Rozumek, and F. Aldinger, "Phase Diagram Studies in the System La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrO-MgO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 1350-1400°C in Air with Emphasis on Sr and Mg Substituted LaGaO<sub>3</sub>," *J. of Alloys and Comp.*, **329** 253-58 (2001).
15. M. S. Islam and M. Cherry, "Protons in LaMO<sub>3</sub>: Atomistic Modelling and ab Initio Studies," *Solid State Ionics*, **97** 33-7 (1997).