

중·저온 영역 SOFC용 고체 전해질로의 응용을 위한 Bi가 첨가된 아파타이트형 란타넘 실리케이트의 전기적 특성

김대영¹, 정광호¹, 이성갑^{1,a}

¹ 경상대학교 나노신소재공학부 세라믹공학과

Electrical Properties of Bi-doped Apatite-type Lanthanum Silicates Materials for SOFCs

Dae-Young Kim¹, Gwang-Ho Jeong¹, and Sung-Gap Lee^{1,a}

¹ Department of Ceramic Engineering, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

(Received April 2, 2012; Revised May 7, 2012; Accepted May 8, 2012)

Abstract: $\text{La}_{7.33}\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ specimens were fabricated by standard solid-state synthesis route for solid oxide electrolytes. The calcined powders exhibited uniform particles with a mean particle size of about 28 μm . The room-temperature structure of $\text{La}_{7.33}\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ specimens was analyzed as hexagonal, space group P63 or P63/m, and the unit cell volume increased with increase a sintering temperature. The specimens sintered at 1,175°C showed X-ray patterns of homogeneous apatite single phase without the second phase such as $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ and La_2SiO_5 . The specimen sintered at 1,175°C showed the maximum sintered density of 5.49 g/cm^3 . Increasing the sintering temperature, total conductivities increased, activation energy decreased and the values were $1.98 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ and 1.23 eV, respectively.

Keywords: SOFC, Apatite, $\text{La}_{7.33}\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, Electrolyte, Mixed-oxide method

1. 서론

연료전지용 고체 산화물 (solid oxide fuel cell, SOFC) 재료로 주로 사용되고 있거나 현재 많이 연구되어진 물질로는 입방정계 결정구조를 가지고 있는 지르코니아계 또는 La-SrO-GaO-MgO(LSGM)계 물질이며, 불순물 첨가에 의해 발생한 산소공공 (oxygen vacancy)에 의한 전기전도도 특성을 이용하고 있다. 그러나 이러한 물질들은 첨가된 불순물과 발생된 과량의 산소 공공들과의 상호작용으로 인해서 중·저온에서 전기전도도가 급격히 감소하는 단점을

가지고 있어, 실제 실용소재로의 응용에 있어 많은 문제점을 나타내고 있다 [1-4]. 따라서 최근에는 중·저온에서 응용 가능한 SOFC용 재료에 대한 많은 연구가 시작되었으며, 특히 Nakayama 등 일본의 과학자들을 중심으로 하여 아파타이트 (apatite) 결정구조를 갖는 희토류 실리케이트 (silicate) 또는 게르마네이트 (germanate)계 고체 산화물 전해질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다 [5].

형식 구조를 갖는 지르코니아와 페로브스카이트 구조를 갖는 LSGM계 물질에 Sr 및 Mg 등의 불순물을 첨가함에 의해 생성되는 산소 공공에 의해 발생하는

이온전도 매커니즘을 이용한다. 그러나 이와 같은 물질들은 1 eV 이상의 활성화에너지 값을 갖는다 [6].

반면에 육방정계의 아파타이트형 결정구조의 란타넘계 실리케이트 물질은 c-축 우선 배향성과 함께 산소 침입형 이온전도 매커니즘을 갖는다고 알려져 있다 [7-13]. 이로 인해 낮은 작동온도에서 우수한 이온전도성을 가지는 새로운 전해질 물질로 주목받고 있다. 그러나 란타넘계 실리케이트 물질은 높은 소결온도(1,600°C)를 가진다는 단점이 있으며, 이를 해결하기 위하여 본 연구에서는 중·저온 영역에서 우수한 전기전도도 특성을 나타내는 $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 물질에 낮은 용점을 갖는 Bi 원소를 첨가하여 구조적, 전기적 특성을 측정하였으며, 연료전지용 고체 산화물 재료로의 응용 가능성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 $\text{SiO}_2(99.9\%)$, $\text{La}_2\text{O}_3(99.9\%)$, $\text{Bi}_2\text{O}_3(99.9\%)$ 시료를 사용하여 조성식 $\text{La}_{7.33}\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 에 따라 칭량을 하였다. 그러나 La_2O_3 분말의 경우에 공기 중의 수분과 쉽게 반응하므로 1,000°C에서 5시간 동안 열처리를 한 후 칭량을 하였다. 칭량된 각 시료들을 에틸 알코올을 분산매로 하여 지르코니아 불을 이용하여 습식으로 24시간 동안 불-밀 공정으로 혼합 분쇄하였다. 혼합 분쇄된 분말들을 900°C에서 2시간 동안 하소하였으며, 하소된 분말들을 다시 알루미늄 유발을 이용하여 2시간 동안 분쇄하였다. 분쇄된 분말에 유기 결합제로 PVA 3 wt%를 첨가하여 조립화시켰으며, 유압프레스를 이용하여 1,000 kg/cm²의 압력으로 일차 압축 성형한 후, 다시 약 150 MPa/cm²의 압력으로 CIP (cold isostatic press) 처리를 하였다. 이와 같은 성형된 시료는 소결시간을 2시간으로 고정시킨 후, 소결온도를 1,100°C~1,175°C로 변화시켜 소결하였으며, 소결조건 변화에 따른 시편의 구조적 특성을 X-선 회절 분석과 전자현미경을 이용하여 관찰하였으며, 60 Hz~1 MHz의 주파수 범위에서 온도에 따른 복소 임피던스를 측정하여 전기 전도도와 활성화에너지를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 900°C로 하소한 $\text{La}_{7.33}\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_6$ 분말에 PVA 바인더를 첨가한 후 조립한 분말의 입도분포를

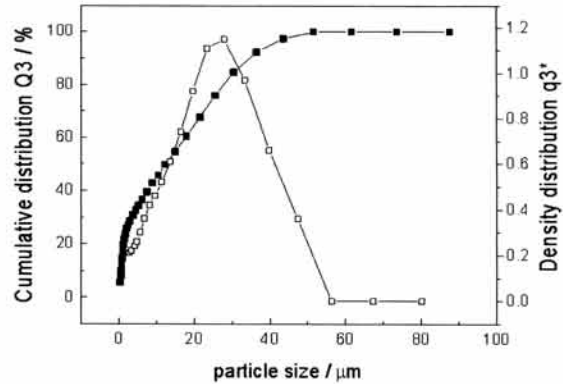


Fig. 1. Particle size distribution of the calcined $\text{La}_{7.33}\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ powder.

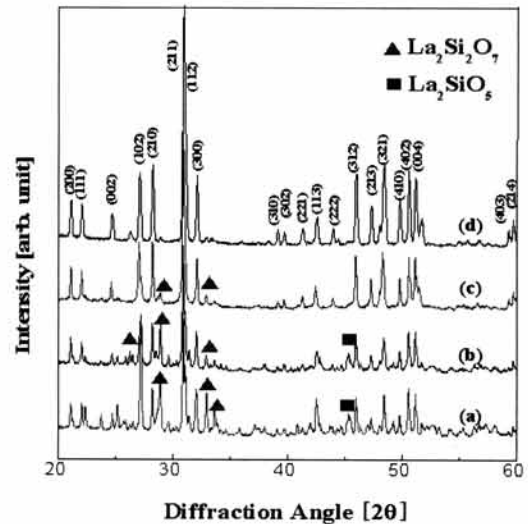


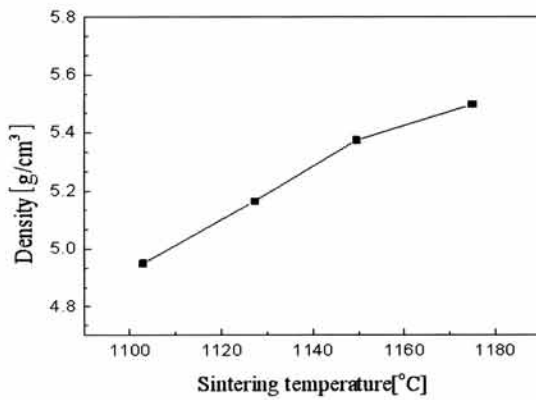
Fig. 2. X-ray pattern of $\text{La}_{7.33}\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ Ceramics as a function of sintered temperature: (a) 1,100°C, (b) 1,125°C, (c) 1,150°C, and (d) 1,175°C.

나타낸 것이다. 분말의 입도분포는 Gaussian 분포를 나타내었으며, 평균 입자크기는 약 28 μm의 비교적 균질한 입도 분포를 나타내었다.

그림 2는 소결 온도에 따른 $\text{La}_{7.33}\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 시편의 X-선 회절 패턴을 나타낸 것이다. 소결온도가 1,100°C와 1,125°C의 경우 낮은 소결온도에 기인하여 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 과 La_2SiO_5 등의 2차상 피크들이 관찰되었다. 그러나 소결온도가 증가함에 따라 이러한 2차상은 점차 감소하였으며, 1,175°C에서 소결한 시편의 경우 2차상이 없는 균질한 아파타이트

Table 1. Crystalline properties of apatite $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ and $\text{La}_{7.33}\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ specimens.

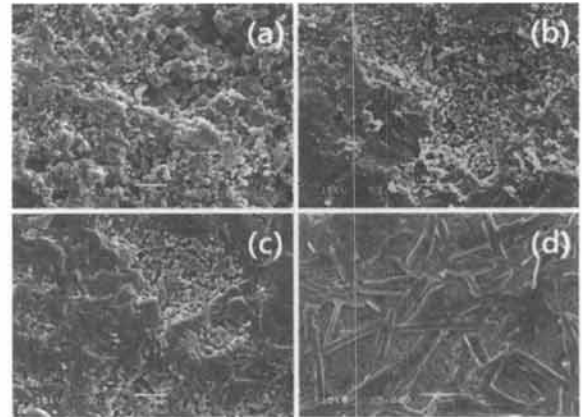
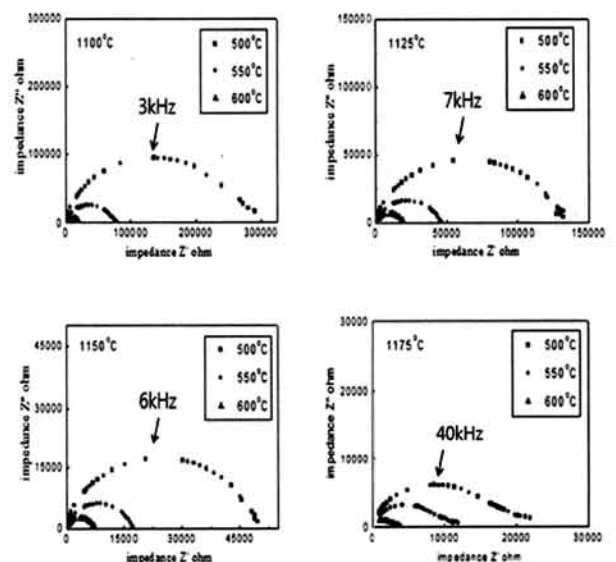
Composition	Sintering temperature	Space group	Unit cell parameters		
			a(nm)	c(nm)	Cell Volume
$\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	1,600°C	P6 ₃ /m	9.725	7.1850	588.52
$\text{La}_{7.33}\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	1,150°C	P6 ₃ /m	9.7225	7.2209	591.12
$\text{La}_{7.33}\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	1,175°C	P6 ₃ /m	9.7215	7.2280	591.58

**Fig. 3.** Sintered densities of $\text{La}_{7.33}\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ specimens as a function of sintering temperature.

단일상을 갖는 X-선 회절 모양을 나타내었다.

표 1은 Bi의 첨가와 소결온도에 따른 $\text{La}_{7.33}\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 시편의 결정학적 특성을 나타낸 것이다. Bi 원소가 첨가되지 않은 $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 시편의 경우 최적 소결온도는 1,600°C인 것에 대해, 본 연구에서 제작한 Bi 원소가 첨가된 $\text{La}_{7.33}\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 시편의 소결온도는 1,175°C를 나타내었으며, 이는 용점이 낮은 Bi 원소를 첨가함에 따라 소결온도가 크게 감소한 것으로 판단된다. Bi 원소의 첨가 및 소결온도가 증가함에 따라 단위격자의 체적은 증가하는 특성을 나타내었으며, 이는 La 이온 (1.15 Å) 자리에 이온반경이 큰 Bi 이온 (1.20 Å)이 치환됨에 따른 현상으로 판단되며, 또한 소결온도가 증가함에 따라 작은 단위격자 체적을 갖는 이차상의 감소에 기인한 특성으로 판단된다. 1,100°C와 1,125°C에서 소결된 시편의 경우 많은 이차상의 분포에 기인하여 $\text{La}_{7.33}\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 단일상의 격자상수를 구할 수 없었다.

그림 3은 소결 온도에 따른 $\text{La}_{7.33}\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 시편의 소결밀도를 나타낸 것이다. 소결 온도가 증가함에 따라 소결밀도가 증가하는 경향을 나타내었으며,

**Fig. 4.** SEM micrographs of $\text{La}_{7.33}\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ceramics as a function of sintered temperature, (a) 1,100°C, (b) 1,125°C, (c) 1,150°C, (d) 1,175°C.**Fig. 5.** Complex impedance plots (Z' and Z'') of $\text{La}_{7.33}\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ specimens with variation of sintering temperature and measurement temperature.

이는 소결온도가 증가함에 따라 저밀도의 이차상의 억제와 결정립 성장을 위한 열적 에너지의 증가로 인한 시편 내 기공의 감소 및 평균 결정립 크기의 증가에 기인한 현상으로 판단된다.

그림 4는 소결온도에 따른 $\text{La}_{7.33}\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 시편의 표면 미세구조를 나타낸 것이다. 소결온도가 증가함에 따라 기공이 감소하고 치밀한 미세구조를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이는 소결온도가 증가함에

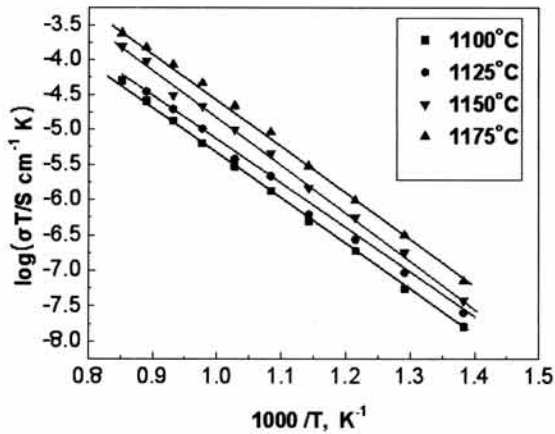


Fig. 6. Temperature dependence of the total conductivity in the $\text{La}_{7.33}\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ specimens.

Table 2. Activation energies of $\text{La}_{7.33}\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ specimens with variation of sintering temperature.

Material	Sintering Temp. Energy	Activation (eV)
$\text{La}_{7.33}\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	1,100°C	1.31
$\text{La}_{7.33}\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	1,125°C	1.26
$\text{La}_{7.33}\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	1,150°C	1.24
$\text{La}_{7.33}\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	1,175°C	1.23

따라 낮은 용점을 갖는 Bi 원소에 의한 액상소결에 의하여 소결 구동력이 증가하여 소결밀도가 증가하는 현상으로 생각되며, 1,175°C에서 소결된 시편의 경우 기공이 거의 없는 치밀한 미세구조를 나타내었다. 소결온도에 따른 시편의 미세구조 특성은 그림 3의 소결밀도 특성과 잘 일치하는 경향을 나타내었다.

그림 5는 500°C, 550°C, 600°C에서 측정된 소결온도 변화에 따른 $\text{La}_{7.33}\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 시편의 복소 임피던스를 나타낸 것이다. 모든 시편에서 일반적인 유전체 세라믹에서 관찰되는 결정립, 결정입계 그리고 전극 성분을 분리할 수 있는 3개의 반원은 관찰되지 않았으며, 3개의 성분이 혼합된 하나의 반원이 관찰되었다. 이는 미세구조에서 관찰한 바와 같이 시편 내부에 기공이 많이 분포하는 치밀한 구조를 갖지 못하였기 때문으로 생각된다. 또한 가장 높은 임피던스를 나타내는 주파수 영역이 수 kHz 대역에서 관찰되는 것으로 보아 반원은 입계 영역의 특성을 나타내고 있는 것으로 생각된다. 일반적으로 결정립 영역에서의 최대 임피던스는 수백 kHz 이상의 주파수 영역에서 나타나는 것으로 보고되고

있다 [14]. 따라서 결정입계층의 임피던스 특성만 관찰되는 것은 결정립의 저항이 결정입계층의 저항에 비해 상대적으로 매우 작기 때문으로 판단되며, 이렇게 큰 입계 저항이 나타난 이유는 시편 내부에 많은 기공이 존재하기 때문인 것으로 사료된다. Brailsford와 Hohnke 등은 [15] 유전체의 복소 임피던스 스펙트럼에서 결정입계를 나타내는 반원은 그 형태는 유지하면서 기공율이 증가함에 따라 확장된다고 보고하였으며, 본 실험에서도 동일한 특성이 관찰되었다. 시편의 소결 온도가 증가함에 따라 미세구조 내 기공 감소와 단위격자 체적의 증가로 인해 틈새형 전기전도가 용이해짐에 따라 시편의 저항 값이 감소하는 특성을 나타내었다.

그림 6은 $\text{La}_{7.33}\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 시편의 측정온도와 소결온도에 따른 전기 전도도 특성을 나타낸 것이다. 소결 온도가 증가함에 따라 전기 전도도는 증가하는 경향을 나타내었으며, 이는 소결 온도가 증가함에 따라 미세구조 내 기공 및 이차상이 감소함에 따라 단일 $\text{La}_{7.33}\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 아파타이트상이 형성되었기 때문으로 생각된다.

표 2는 $\text{La}_{7.33}\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 시편의 소결온도에 따른 활성화에너지를 나타낸 것이다. 소결온도가 증가함에 따라 활성화에너지는 감소하는 경향을 나타내었으며, 1,175°C에서 소결한 시편의 경우 1.23 eV의 최솟값을 나타내었다. 그러나 본 연구에서 얻은 활성화에너지 값은 일반적인 침입형 전도기구를 나타내는 재료의 이론적 활성화 에너지 값인 0.56 eV 보다, 산소 공공에 기인한 전도기구의 활성화 에너지 값인 1.26 eV [12]에 근사한 특성을 나타내었다. 이는 본 연구에서 소결온도를 낮추기 위해 첨가한 Bi 이온에 의한 액상소결로 인해 격자와 격자 간 그리고 결정립과 결정립간의 이온 움직임을 방해하였기 때문으로 생각하며, 향후 이온성 세라믹의 전기전도 기구에 있어 액상소결이 미치는 영향에 대해 지속적인 연구가 진행될 예정이다.

4. 결론

본 연구에서는 연료전지용 고체 산화물인 $\text{La}_{7.33}\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 시편을 일반소성법으로 제조하였으며, 소결온도 변화에 따른 구조적, 전기적 특성을 관찰하였다. 소결온도가 증가함에 따라 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 과 La_2SiO_5 등의 2차상은 점차 감소하였으며, 1,175°C에

서 소결한 시편의 경우 2차상이 없는 균질한 아파타이트 단일상을 갖는 X-선 회절 모양을 나타내었다. 소결 온도가 증가함에 따라 기공이 감소하고 치밀한 미세구조를 나타내었으며, 소결밀도가 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 소결온도가 증가함에 따라 저융점의 Bi 이온에 의한 액상형성이 소결구동력을 증가시켰기 때문으로 생각된다. 시편의 소결온도가 증가함에 따라 저항값은 감소하는 특성을 나타내었으며, 액상소결의 영향으로 인해 결정립과 결정입계의 저항성분을 혼합된 하나의 복소 임피던스 반원이 관찰되었다. $\text{La}_{7.33}\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 시편의 소결온도가 증가함에 따라 전기전도도는 증가하는 경향을, 활성화에너지는 감소하는 경향을 나타내었다.

REFERENCES

- [1] H. Arikawa, H. Nishiguchi, T. Ishihara, and Y. Takita, *Solid State Ionics*, 136, 31 (2000).
- [2] X. Zhang, S. Ohara, R. Maric, H. Okawa, T. Fukui, H. Yoshida, T. Inagaki, and K. Miura, *Solid State Ionics*, 133, 153 (2000).
- [3] M. Hrovat, A. Ahmad-Khanlou, Z. Samarzija, and J. Hole, *Mater. Res. Bull.*, 34, 2027 (1999).
- [4] E. Djurado and M. Labeau, *J. Anal. Chem.*, 365, 277 (1999).
- [5] S. Nakayama, T. Kageyama, H. Aono, and Y. Sadaoka, *J. Mater. Chem.*, 5, 1801 (1995).
- [6] J. S. Lee, M. Lerch, and J. Maier, *J. Solid State Chem.*, 179, 270 (2006).
- [7] H. Yoshioka, *Journal of the American Ceramic Society*, 90, 3099 (2007).
- [8] E. Kendrick, M. Islam, and P. Slater, *J. Mater. Chem.*, 17, 3104 (2007).
- [9] M. Higuchi, Y. Masubuchi, S. Nakayama, S. Kikkawa, and K. Kodaira, *Solid State Ionics*, 174, 73 (2004).
- [10] S. Najayama and M. Highchi, *J. Mater. Sci. Lett.*, 20, 913 (2001).
- [11] C. D. Savaniu, J. C. Vazquez, and J. T. S. Irvine, *J. Mater. Chem.*, 15, 598 (2005).
- [12] K. D. Kruer, *Ann. Rev. Mater. Res.*, 33, 333 (2003).
- [13] J. R. Tolchard, M. S. Islam, and P. R. Slater, *J. Mater. Chem.*, 13, 1956 (2003).
- [14] S. Shin, H. H. Huang, and M. Ishigame, *Solid State Ionics*, 40, 910 (1990).
- [15] A. D. Brailsford and D. K. Hohnke, *Solid State Ionics*, 11, 133 (1983).