

## Silicate계 La-아파타이트 산화물의 Bi 첨가에 따른 전기적 특성

김대영, 조서현, 정광호, 이태호, 이성갑, \*김영곤, \*\*이영희  
 경상대학교, \*조선이공대학 \*\*광운대학교

### Electrical properties of Si-based La-apatite ceramics with addition of Bismuth

Dae-Young Kim, Seo-Hyeon Jo, Gwang-Ho Jeong, Tae-Ho Lee, Sung-Gap Lee, \*Young-Gon Kim, \*\*Young-hee Lee  
 Gyeongsang Univ, \*Chosun Univ, \*\*Kwangwoon Univ

**Abstract** - Apatite-lanthanum silicate has attracted considerable interest in recent years due to its high oxide ion conductivity. In this paper, Bi-doped samples  $\text{La}_8\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$  were prepared by conventional solid-state method and the influences of Bi-dopant content on calcining temperature were reported. The Samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron micrograph (SEM) and impedance analysis.

원인으로 하소 온도가 증가할수록 기공의 양이 감소하는 것을 관찰 할 수 있었다. 이는 그림 2의 TG/DTA분석에서 1200℃ 이상의 온도에서 급격한 중량감소가 일어나는 것을 확인할 수 있다. 이는 1200℃에서부터 Bismuth의 휘발이 일어나기 때문에 미세구조에 영향을 미친 것으로 사료된다. 또한 그림.3의 x-ray회절 패턴 결과에서 1200℃이상에서 bismuth의 피크가 사라져 순수 조성식 일때와 동일한 피크가 생성된 것을 확인 할 수 있었다.

### 1. 서 론

최근 들어, 태양광발전, 풍력발전 등과 함께 새로운 발전시스템의 하나로 많은 연구 및 개발이 진행 중에 있는 연료전지는 대체에너지 원으로써의 가능성이 클 뿐 아니라, 환경친화적이라는 장점을 가져 개발이 활발히 진행되고 있다. 이 중 고체 산화물 연료전지(SOFC: Solid Oxide Fuel Cells)는 작동온도가 높고, 구성요소가 세라믹스와 같은 고체인 특성으로 인해 고가의 귀금속 촉매가 필요 없고, 연료의 내부개질이 용이하며, 전해질의 손실 및 보충 문제가 없다는 등의 여러 가지 장점이 있다. 현재 전 세계적으로 YSZ의 박막화 기술개발뿐만 아니라 작동 온도를 낮추기 위해 YSZ보다 산소이온전도도가 높은  $\text{CeO}_2$ 계 및  $\text{LaGaO}_3$ 계 전해질 개발에 집중적인 연구가 진행되고 있다. 최근 아파타이트(apatite)구조 산화물에 대한 높은 이온 전도성이 확인 되면서, 특히 우수한 산소 이온 전도성을 나타내는 silicate계와 germanate계 희토류 아파타이트(Rare-earth apatite)가 새로운 전해질 재료로 주목 받고 있다.  $\text{La}_{10-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ 로 대표되는 이들 물질은 800℃ 이상의 고온에서 YSZ와 상응하는 높은 전도도를 나타내는 것으로 보고되고 있다.

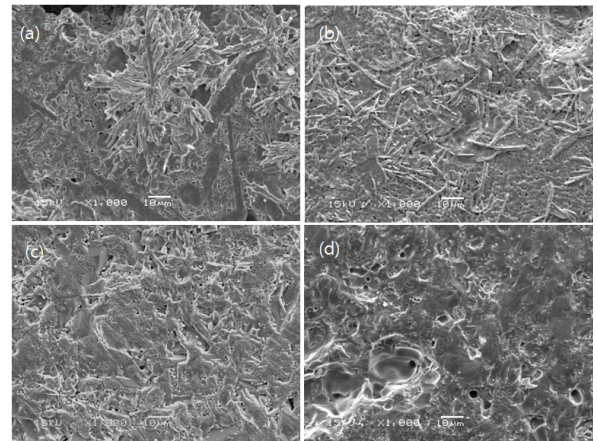
본 실험에서는 높은 소결온도를 가지는  $\text{La}_{10-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$  전해질의 소결온도를 낮추기 위하여 낮은 용점을 가지는 Bismuth를 치환하여 하소온도에 따른 소결특성과 이에 따른 전기적, 구조적 특성을 조사하였다.

### 2. 실 험

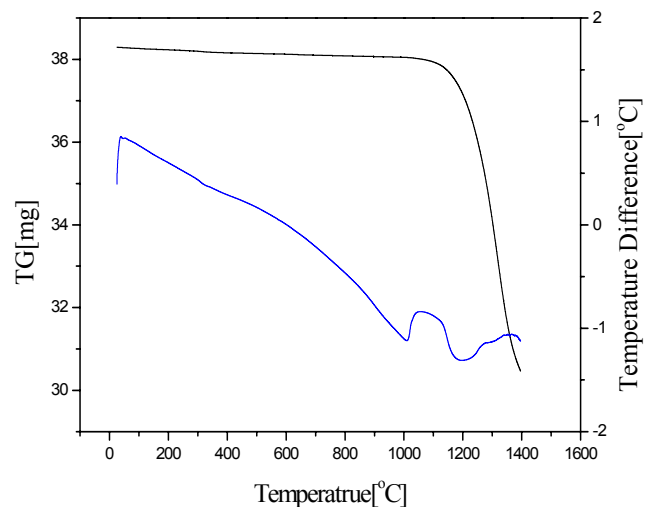
출발원료  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 를 사용하였다. 수분과 민감하게 반응하는  $\text{La}_2\text{O}_3$ 분말은 수분의 유입으로 인한 영향을 배제하기 위해 칭량 전에 1100℃에서 2시간동안 하소하였다. 조성에 맞게 각각의 분말을 칭량하고 Ball milling 을 24h 진행하였다. 분쇄 및 혼합과정을 거친 powder를 1000도~1300도의 온도로 각각 5시간 하소한 후 1300도에서 5시간 소결하였다. 구조적 특성을 확인하기 위하여 하소 된 각각의 powder에 대해서 XRD분석과 TG-DTA 분석을 하였고, 소결된 각각의 시편에 대해서 SEM을 측정하여 미세구조를 관찰하였다.

### 3. 결 과

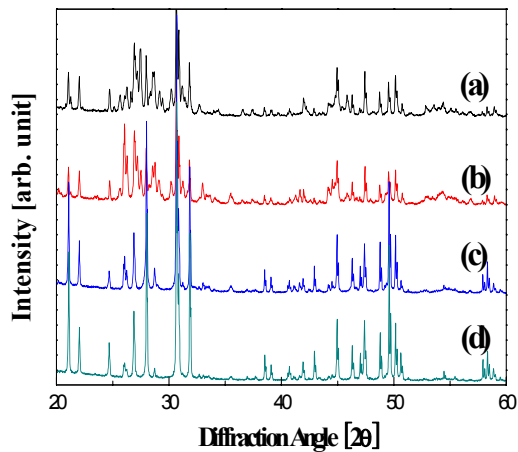
그림 1는 일반소성법으로 제조한  $\text{La}_8\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ 세라믹스를 하소 온도를 달리하여 소결한 미세구조를 나타내고 있다. 그림 1(a)와 (b)는 전형적 아파타이트 미세구조인 침상형태의 미세구조를 나타내고 있으며,그림 1(c)와 (d)는 침상 형태가 사라진 액상의 미세구조를 확인 할 수 있었다. 하소온도의 증가에 따라 (c)와 (d)의 하소 powder의 상태가 소결되기 전 과정부터 액상이 형성되어 액상소결이 진행된 것으로 사료된다. 액상소결의



<그림 1>  $\text{La}_8\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$  세라믹스의 하소온도에 따른 미세구조 (a)1000℃ (b)1100℃ (c)1200℃ (d)1300℃



<그림 2>  $\text{La}_8\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$  세라믹스의 TG/DTA 분석



**〈그림 3〉  $\text{La}_8\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$  세라믹스의 X-ray 회절 패턴  
(a) 1000°C (b) 1100°C (c) 1200°C (d) 1300°C**

### 3. 결 론

본 연구에서는 일반소성법을 이용하여  $\text{La}_8\text{Bi}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$  세라믹스를 제조하였으며, 하소온도에 따른 소결 특성을 조사하였다. 하소온도가 증가함에 따라 액상소결에 의한 미세구조 변화를 확인할 수 있었고, 액상소결에 의한 기공변화를 확인할 수 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 2009년 정부 (교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (KRF-03-2009-0301).

### [참 고 문 헌]

- [1] A.B. Stambouli, E. Traversa, "Solid oxide fuel cells(SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6, 433-455, 2002
- [2] H. Arikawa, H. Nishiguchi, T. Ishihara, Y. Takita, "Oxide ion conductivity in Sr-doped  $\text{La}_{10}\text{Ge}_6\text{O}_{27}$  apatite oxide" *Solid State Ionics*, 136-137, 31-37, 2000.
- [3] J.E.H. Sansom, D. Richings, P.R. Slater, "A powder neutron diffraction study of the oxide-ion-conducting apatite-type phases,  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  and  $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ ," *Solid State Ionics*, 139, 205-210, 2001.
- [4] J.E.H. Sansom, J.R. Tolchard, P.R. Slater, M.S. Islam, "Synthesis and structural characterisation of the apatite-type phases  $\text{La}_{10-x}\text{Si}_6\text{O}_{26+z}$  doped with Ga," *Solid State Ionics*, 167, 17-22 (2004).
- [5] A.L. Shaula, V.V. Kharton, J.C. Waerenborgh, D.P. Rojas, E.V. Tsipis, N.P. Vyshatko, M.V. Patrakeev, F.M.B. Marques, "Transport properties and Mössbauer spectra of Fe-substituted  $\text{La}_{10-x}(\text{Si},\text{Al})_6\text{O}_{26}$  apatites," *Materials research Bulletin*, 39, 763-773, 2004.