

SOFC 응용을 위한 Vanadium이 첨가된 란타늄 실리케이트의 전기적 특성

이동진, 이성갑^a, 김민호, 김경민

경상대학교 세라믹공학과

Electrical Properties of Vanadium-doped Lanthanum Silicates for SOFCs

Dong-Jin Lee, Sung-Gap Lee^a, Min-Ho Kim, and Kyeong-Min Kim

Department of Ceramic Engineering, RIGET, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

(Received February 11, 2015; Revised March 25, 2015; Accepted April 1, 2015)

Abstract: In this paper to improve the ionic conduction properties, lanthanum silicate apatite $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ceramic, which substituted by V ions at Si-site, were fabricated by the mixed-oxide method. And we investigated the structural and electrical properties of $\text{La}_{9.33}(\text{Si}_{6-x}\text{V}_x)\text{O}_{26}$ specimens with variation of dopants for the application of solid oxide fuel cells. The sintering temperature of $\text{La}_{9.33}(\text{Si}_{6-x}\text{V}_x)\text{O}_{26}$ specimens decreased from 1,600°C to 1,400°C. As results of X-ray diffraction patterns, all $\text{La}_{9.33}(\text{Si}_{6-x}\text{V}_x)\text{O}_{26}$ specimens showed the formation of a complete solid solution in a apatite polycrystallin structure. But the specimens doped with more than 1.5mol% showed the second phase, La_2SiO_5 and SiO_2 . The specimen dopants with 1.0 mol% showed the maximum ion conductivity. Ion conducting and activation energy of the $\text{La}_{9.33}(\text{Si}_5\text{V}_1)\text{O}_{26}$ specimens were about 7.8×10^{-4} S/cm 1.62 eV at 600°C, respectively.

Keywords: SOFC, Lanthanum silicate, Apatite, Mixed-oxide method

1. 서론

연료 전지 중 이온전도체를 이용하는 고체 전해질 연료전지 (solid oxide fuel cells, SOFC)는 화학적 에너지를 전기에너지로 직접 변환해주는 효율적인 에너지 변환 기구이며, 고온에서(600°C~1,000°C) 작동하여 기존의 열기관 보다 높은 발전효율을 가지고 열병합 발전이 가능하여 소규모 분산용 전원에서부터 화력발

전소나 대규모 전원까지 실용화가 가능하다. 또한 화석 연료의 고갈로 인한 에너지 부족 문제와 화석 연료의 사용에서 발생하는 SO_x , NO_x 등의 물질들로 인한 환경 문제를 해결하기 위해 태양광, 바이오에너지, 풍력 에너지 등의 그린에너지가 큰 관심을 받고 있으며 그 중에서도 수소를 연료로 사용하는 고체 전해질 연료전지에 대한 연구가 최근 활발히 진행되고 있다 [1].

고체 전해질은 일반적으로 형석 구조를 갖는 지르코니아와 페로브스카이트 구조인 La-SrO-GaO-MgO (LSGM)계 물질의 기본 조성에 불순물을 첨가함에 따라 생성되는 산소 공공에 의한 이온전도 메커니즘을 이용한다 [2]. 반면에 희토류계 실리케이트의 apatite 물질은 c-축 우선 배향성과 함께 산소 침입형 이온전

a. Corresponding author; lsgap@gnu.ac.kr

도 메카니즘을 갖는 다고 알려져 있다 [3-5]. 따라서 낮은 작동 온도에서 우수한 이온전도성을 가지는 새로운 전해질 물질로 주목 받고 있다. 또한 $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 와 같은 희토류계 아파타이트 물질은 양이온의 반경이 증가함에 따라 이온전도 특성이 향상된다는 특성을 가지는 반면 높은 소결 온도($1,600^\circ\text{C}$)에서 제작된다는 단점을 가지고 있다 [6-8].

본 연구에서는 희토류계 아파타이트 물질의 높은 소결 온도를 해결하고 이온전도 특성을 향상하기 위하여 중저온 영역에서 우수한 전기 전도도 특성을 나타내는 $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 물질에 낮은 용점을 갖는 V원소를 첨가하여 구조적, 전기적 특성을 측정하여 연료전지용 고체 산화물의 응용 가능성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 SiO_2 (99%), La_2O_3 (99%), V_2O_5 (99%) 시료를 사용하여 조성식 $\text{La}_{9.33}(\text{Si}_{6-x}\text{V}_x)\text{O}_{26}$ 에 V 첨가량에 따라 평량하였다. La_2O_3 분말의 경우 공기 중의 수분과 쉽게 반응하므로 평량 전 $1,100^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 열처리 한 후 각 평량된 시료들과 에틸 알콜을 분산매로 하여 지르코니아 볼을 이용하여 습식으로 24시간 동안 볼밀로 혼합 분쇄하였다. 혼합 분쇄된 분말을 $1,200^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 하소하였으며 하소된 분말들에 다시 유기 결합제인 PVA 3 wt%를 첨가하여 혼합 후 200 mesh에서 체가름 하였다. 체가름된 분말을 지름 12 Φ 몰드에서 유압프레스를 이용하여 $2,000 \text{ kg/cm}^2$ 의 압력으로 1차 압축 성형하였다. 제작된 디스크형 시편을 다시 약 150 MPa/cm^2 압력으로 10분간 냉간정수압 성형(CIP)하였다. 성형된 각 조성별 시편을 $1,400^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 소결하였으며 V 첨가량에 따른 시편의 구조적 및 전기적 특성을 알아보기 위해 X-선 회절 분석과 전자현미경을 이용하여 관찰하였으며, 60 Hz~1 MHz의 주파수 범위에서 온도에 따른 복소 임피던스를 측정하여 전기 전도도와 활성화 에너지를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 $\text{La}_{9.33}(\text{Si}_{6-x}\text{V}_x)\text{O}_{26}$ 파우더의 TG-DTA 분석 결과이다. 300°C 와 450°C 에서 두 번의 급격 질량 감소는 유기물과 수분 분해로 인한 감소로 보이며 $1,200^\circ\text{C}$ 에서

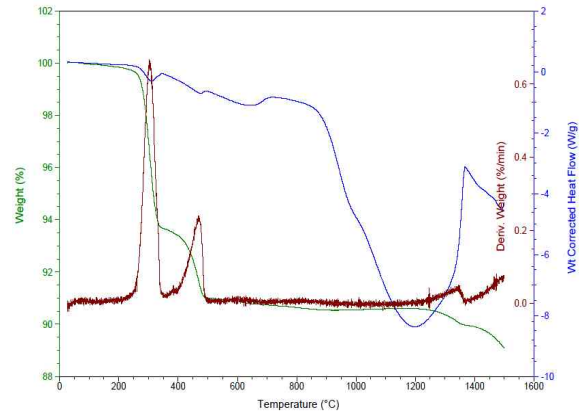


Fig. 1. TG-DTA of $\text{La}_{9.33}(\text{Si}_{6-x}\text{V}_x)\text{O}_{26}$ powder.

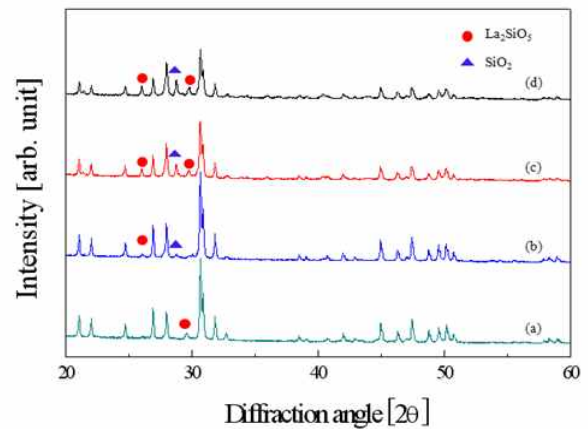


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $\text{La}_{9.33}(\text{Si}_{6-x}\text{V}_x)\text{O}_{26}$ ceramics: (a) $x=0.5$, (b) $x=1.0$, (c) $x=1.5$, and (d) $x=2$.

서서히 일어나는 질량감소는 V이 휘발하는 것으로 판단할 수 있다. 또한 $1,400^\circ\text{C}$ 에서 발열반응을 확인할 수 있으며 이는 $1,200^\circ\text{C}$ 에서부터 V의 휘발이 일어나기 시작하여 $1,400^\circ\text{C}$ 에서 반응이 일어나 미세구조에 영향을 미치는 것으로 판단할 수 있다.

그림 2는 V 첨가량에 따른 $\text{La}_{9.33}(\text{Si}_{6-x}\text{V}_x)\text{O}_{26}$ 시편의 X-선 회절 패턴을 나타낸 것이다. 전체적으로 기본조성인 란타늄 실리케이트의 피크와 일치하는 것을 볼 수 있으며 첨가량이 증가 할수록 2차상인 La_2SiO_5 와 SiO_2 가 증가하여 란타늄 실리케이트의 피크 강도가 낮아지는 것을 확인하였다. 따라서 V이 1 mol% 첨가하였을 때 2차상이 적은 균질한 아파타이트 회절 패턴을 보였다.

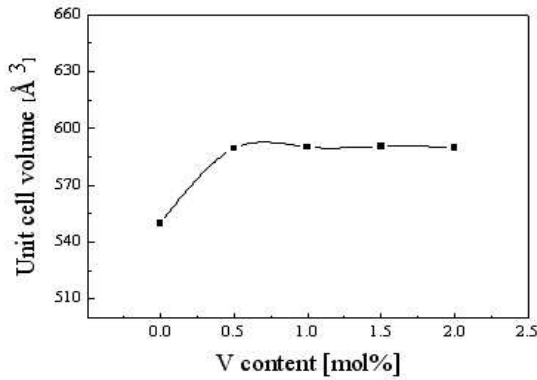


Fig. 3. Unit cell volume of $\text{La}_{9.33}\text{La}_{9.33}(\text{Si}_{6-x}\text{V}_x)\text{O}_{26}$ ceramics with variation of V contents.

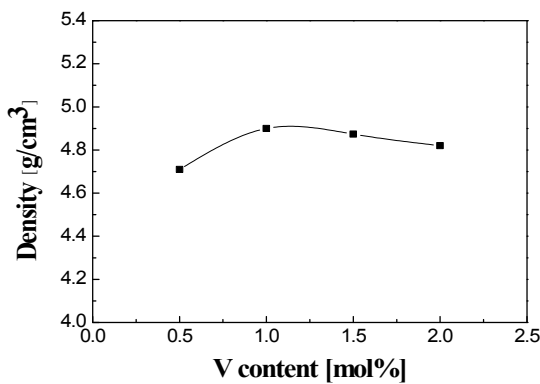


Fig. 4. Sintered density of $\text{La}_{9.33}(\text{Si}_{6-x}\text{V}_x)\text{O}_{26}$ ceramics with variation of V content.

그림 3은 V 첨가량에 따른 $\text{La}_{9.33}(\text{Si}_{6-x}\text{V}_x)\text{O}_{26}$ 시편의 단위 체적을 나타낸 것이다. V 원소가 첨가됨에 따라 체적이 증가하였으며 이는 Si자리에 이온 반경이 큰 V이 치환됨에 따른 현상으로 판단된다. 또한 첨가량이 1 mol%때 가장 큰 단위 체적을 가지며 이후 첨가량이 증가할수록 단위 체적이 다시 감소하는 경향을 나타내는데 이는 액상소결이 증가함에 따라 빠른 소결 속도로 결정 성장이 억제된 것으로 판단된다.

그림 4는 V 첨가량에 따른 $\text{La}_{9.33}(\text{Si}_{6-x}\text{V}_x)\text{O}_{26}$ 시편의 소결 밀도를 나타낸 것이다. V 첨가량이 1 mol% 때 가장 높은 밀도를 보였으며 이후 첨가량이 증가할수록 밀도가 감소하였다. 이는 그림 2의 X-선 패턴에 나타났던 것처럼 비교적 밀도가 낮은 2차상의 증가에 의한 것으로 판단된다.

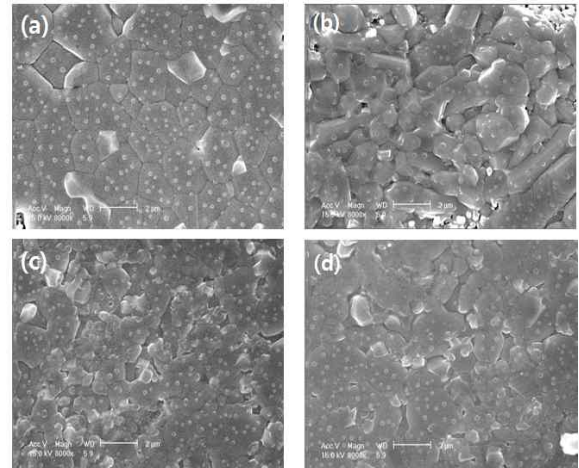


Fig. 5. SEM micrographs of $\text{La}_{9.33}(\text{Si}_{6-x}\text{V}_x)\text{O}_{26}$ ceramics: (a) $x=0.5$, (b) $x=1.0$, (c) $x=1.5$, and (d) $x=2.0$.

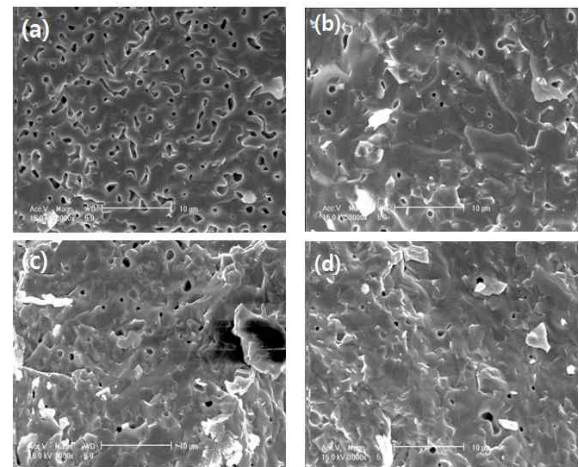


Fig. 6. SEM micrographs of $\text{La}_{9.33}(\text{Si}_{6-x}\text{V}_x)\text{O}_{26}$ ceramics: (a) $x=0.5$, (b) $x=1.0$, (c) $x=1.5$, and (d) $x=2.0$.

그림 5와 그림 6은 V 첨가량에 따른 $\text{La}_{9.33}(\text{Si}_{6-x}\text{V}_x)\text{O}_{26}$ 시편의 미세 구조 표면과 단면을 나타낸 것이다. V 첨가량이 증가할수록 첨가량이 적은 (a)에 비해 결정립이 감소하는 것을 확인할 수 있으며 기공이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 액상소결로 소결 구동력이 증가하여 기공이 적은 치밀한 구조를 가지는 것으로 판단되며 또한 액상소결이 진행 되면 결정립 성장이 더 잘 일어나야 하지만 빠른 소결 속도로 결정립 성장이 일어나기 전에 소결이 완료됨에 따라 결정

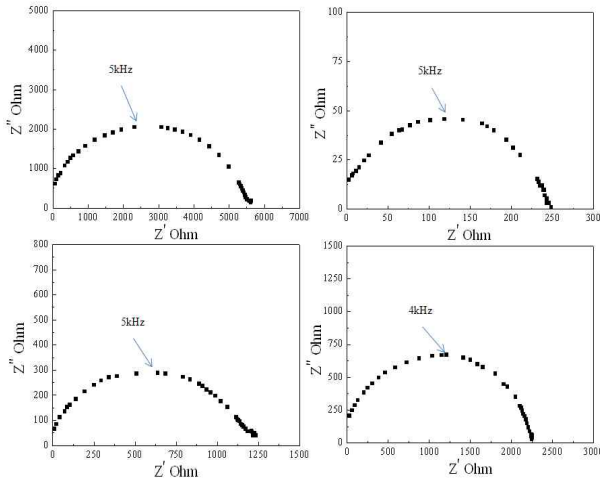


Fig. 7. Impedance plots(Z' and Z'') obtained at 600 °C of $\text{La}_{9.33}(\text{Si}_{6-x}\text{V}_x)\text{O}_{26}$ ceramics.

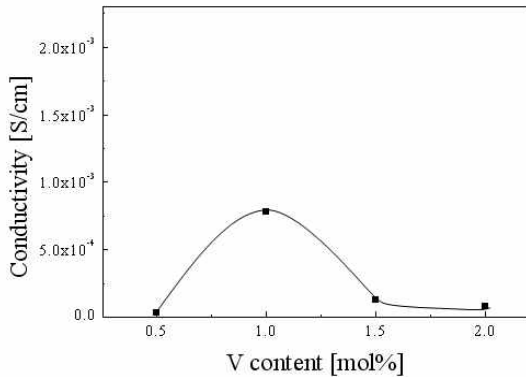


Fig. 8. Conductivity of $\text{La}_{9.33}(\text{Si}_{6-x}\text{V}_x)\text{O}_{26}$ ceramics at 600 °C with variation of V content.

립 성장이 억제된 것으로 판단된다. 따라서 V이 1 mol% 첨가된 시편이 기공이 가장 적고 치밀한 미세구조를 나타내었으며 그림 4의 소결밀도 특성과 일치하는 경향을 보였다.

그림 7은 600 °C에서 측정한 V 첨가량에 따른 $\text{La}_{9.33}(\text{Si}_{6-x}\text{V}_x)\text{O}_{26}$ 시편의 복소 임피던스를 나타낸 것이다. 복소 임피던스 데이터는 유전체 세라믹에서 3가지 성분으로 분리되지만 본 실험에서는 하나의 성분을 나타내는 반원이 측정된 것을 확인할 수 있었으며 일반적으로 결정립 영역에서의 최대 임피던스는 수백 kHz 이상의 주파수 영역에서 나타나는 것으로 보고되

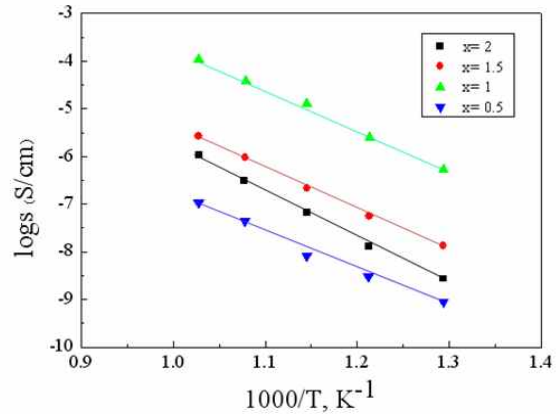


Fig. 9. Arrhenius plots of the electrical conductivity of $\text{La}_{9.33}(\text{Si}_{6-x}\text{V}_x)\text{O}_{26}$ ceramics.

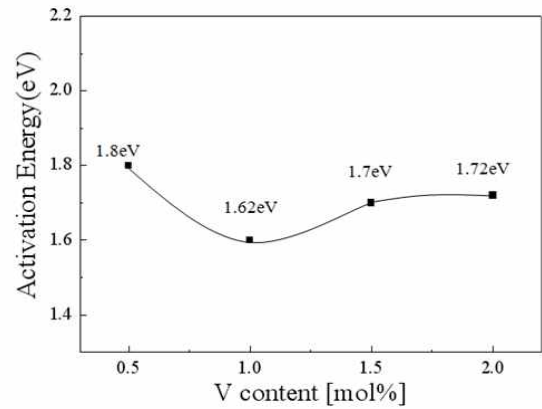


Fig. 10. Activation energy of $\text{La}_{9.33}(\text{Si}_{6-x}\text{V}_x)\text{O}_{26}$ ceramics with variation of V contents.

어지고 있다 [9]. 따라서 가장 높은 임피던스를 나타내는 주파수 영역이 수 kHz 대역에서 관찰되는 것으로 보아 측정된 반원은 결정립계 성분을 나타내는 것으로 볼 수 있으며 결정립계 성분 특성만 관찰되는 것은 결정립의 저항이 결정입계층의 저항에 비해 상대적으로 매우 작기 때문으로 판단된다. 또한 Brailsford와 Hohnke 등은 유전체의 복소 임피던스 스펙트럼에서 결정입계를 나타내는 반원은 그 형태를 유지하면서 기공률이 증가함에 따라 확장된다고 보고하였다 [10]. 따라서 낮은 융점을 가지는 V의 액상소결로 인해 빠른 소결시간으로 결정성장이 억제되어 결정립계의 비율이 상대적으로 증가하고 V의 휘발로 인한 기공이 증가하여 입계 확장에 영향을 준 것으로 보이며 이에 따라

큰 입계 저항이 나타나는 것으로 판단할 수 있다.

그림 8은 600°C에서 측정된 V 첨가량에 따른 $\text{La}_{9.33}(\text{Si}_{6-x}\text{V}_x)\text{O}_{26}$ 시편의 이온전도도를 나타낸 것이다. 1 mol% 첨가하였을 때 가장 높은 7.8×10^{-3} S/cm의 이온전도 값을 얻을 수 있었고 그 이상 첨가하였을 때 특성이 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 V 첨가량이 증가함에 따른 기공과 2차상의 증가로 인해 이온전도 특성이 감소하는 것으로 판단된다.

그림 9는 온도 변화에 따른 이온전도 특성을 Arrhenius plot을 통하여 나타낸 것이다. 모든 시편이 온도가 증가함에 따라 이온전도 특성이 증가 경향을 보였으며 기울기를 통해 activation energy를 구할 수 있었다.

그림 10은 Arrhenius plot을 통해 구한 V 첨가량에 따른 $\text{La}_{9.33}(\text{Si}_{6-x}\text{V}_x)\text{O}_{26}$ 시편의 activation energy를 나타낸 것이다. 1 mol%이 첨가된 시편에서 가장 낮은 값인 1.62 eV를 나타내었지만 이 값은 일반적으로 침입형 전도기구와 산소공공에 의한 전도 기구를 나타내는 이론적 activation energy 값인 0.56 eV와 1.23 eV 보다 높은 특성을 나타내었다 [11]. 이는 소결 온도를 낮추기 위해 첨가한 V에 의한 액상소결로 인해 기공이 증가하여 이온전도 특성에 영향을 미친 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 연료전지용 고체 전해질의 응용을 위해 apatite 구조를 가지는 $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 물질에 V를 첨가량 변화에 따른 구조적, 전기적 특성을 관찰하였다. 낮은 용점을 가지는 V에 의해 액상소결이 진행되어 소결온도는 기존의 소결 온도인 1,600°C보다 200°C 낮은 소결온도를 나타내었다.

첨가량이 증가할수록 La_2SiO_5 와 SiO_2 같은 2차상이 증가하였으며 소결밀도는 감소하였다. 1 mol% 첨가된 시편에서 2차상이 적고 균질한 아파타이트 단일상을 갖는 X-선 회절 패턴을 나타내었다. V의 첨가량이 증가할수록 액상소결에 의한 소결 구동력이 증가하여 결정립 성장이 잘 일어나지만 빠른 소결 속도로 결정립 성장 억제와 V의 휘발에 의한 기공 증가로 결정립계 확장에 영향을 주어 복소 임피던스는 입계저항을 나타내는 하나의 반원 특성을 보였다. 1 mol% 첨가된 $\text{La}_{9.33}(\text{Si}_5\text{V}_1)\text{O}_{26}$ 시편에서 가장 우수한 특성을 나타내었으며 600°C에서 이온 전도도와 activation energy 값은 각각 7.8×10^{-4} S/cm와 1.62 eV이다.

REFERENCES

- [1] P. Ryan, O'hayre, and S. W. Cha, W. C. Fritz, and B. Prinz, *Fuelcell Fundamentals*.
- [2] J. S. Lee, M. Lerch, and J. Maier, *Journal of Solid State Chemistry*, **179**, 270 (2006).
- [3] H. Yoshioka, *Journal of the American Ceramic Society*, **90**, 3099 (2007).
- [4] E. Kendrick, M. Islam, and P. Slater, *Journal of Materials Chemistry*, **17**, 3104 (2007).
- [5] J. R. Tolchard, M. S. Islam, and P. R. Slater, *J. Mater. Chem.*, **12**, 1956 (2005).
- [6] G. Blasse, *J. Solid State Chem.*, **12**, 181 (1975).
- [7] S. C. Singhal and K. Kendall, *High temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications* (Elsevier, Oxford, UK, 2003).
- [8] S. Nakayama, T. Kageyama, H. Aono, and Y. Sadaoka, *Journal of materials Chemistry*, **5**, 1801 (1995).
- [9] S. Shin, H. H. Huang, and M. Ishigame, *Solid State Ionics*, **40**, 910 (1990).
- [10] A. D. Brailsford and D. K. Hohnke, *Solid State Ionics*, **11**, 133 (1983).
- [11] K. D. Kruer, *Ann. Rev. Mater. Res.*, **33**, 333 (2003).