

Sc₂O₃와 CeO₂가 첨가된 ZrO₂의 전기전도도

이동석 · 허장원 · 김재동 · 김주선 · 이해원 · 김공호 · 김대준 · 이종호[†]
한국과학기술연구원 재료연구부
(2001년 11월 1일 접수; 2002년 3월 27일 승인)

Electrical Conductivity of ZrO₂ Doped with Sc₂O₃ and CeO₂

Dong-Suek Lee, Jang-Weon Heo, Jae-Dong Kim, Joo-Sun Kim, Hae-Weon Lee,
Gyeong-Ho Kim, Dae-Jun Kim and Jong-Ho Lee[†]

Materials Science and Technology Division, KIST, Seoul 136-791, Korea
(Received November 1, 2001; Accepted March 27, 2002)

초 록

중저온 영역에서 작동 가능한 고체산화물연료전지(SOFC)의 전해질 재료를 탐색하기 위해 Sc₂O₃와 CeO₂를 동시에 첨가하여 안정화시킨 ZrO₂의 상안전성과 전기적 물성을 분석하였다. 분석결과 Sc₂O₃와 CeO₂를 동시에 첨가하여 안정화시킨 ZrO₂는 1350°C~1550°C까지의 열처리과정 중 다른 상전이 없이 상온에서 안정한 입방정상을 유지하였으며 넓은 온도 영역(300~1100°C)에서 기존의 YSZ 보다 훨씬 높은 전기전도도값을 나타냈다. 또한 Sc₂O₃와 CeO₂가 동시에 첨가된 ZrO₂는 기존의 Sc-ZrO₂계 전해질 물질보다 훨씬 향상된 장기안정성을 나타내 중저온형 고체산화물 연료전지의 전해질재료로 적합함을 알 수 있었다.

ABSTRACT

The electrical conductivity and phase stability of ZrO₂ doped with Sc₂O₃ and CeO₂ were investigated in order to search for better solid electrolyte material for solid oxide fuel cell. Present study showed that ZrO₂ doped with Sc₂O₃ and CeO₂ exhibited no phase transition during the heat treatment up to 1350°C~1550°C and was stable as a cubic phase in whole temperature ranges. The ZrO₂ doped with Sc₂O₃ and CeO₂ showed much higher electrical conductivity than YSZ in the temperature range of 300~1100°C and better long term stability than other Sc-ZrO₂ based electrolyte that showed the possibility as a strong candidate electrolyte material for intermediate- or low-temperature SOFC.

Key words : SOFC, Solid electrolyte, Sc₂O₃-CeO₂ doped ZrO₂, Electrical conductivity, Long term stability

1. 서 론

고체산화물연료전지(SOFC)는 높은 효율과 환경친화적인 면에서의 많은 장점 때문에 차세대 에너지변환장치로 주목을 받고 있다. 현재 SOFC의 전해질로는 높은 이온전도도와 산화 및 환원 분위기에서의 안정한 물리 화학적 특성 때문에 이트리아가 첨가되어 안정화된 지르코니아(YSZ)가 주로 사용되고 있다. 그러나 YSZ의 전도도는 1000°C에서는 0.1 S/cm 정도의 비교적 높은 값을 나타내지만 800°C에서는 0.03 S/cm로 전도도가 급격하게 낮아지는 특성을 가지고 있어 현재까지의 SOFC는 대체로 1000°C 부근의 비교적 높은 온도에서 작동되어 왔다.¹⁻³⁾ 하지만 이러한 높은 작동온도는 전극의 소결, 전해질과 전극사이의 계면반응, 이방성 열팽창에 의한 응력발생 등의 문제를 일으켜 SOFC의 상용화에 큰 걸림돌이 되고 있다.⁴⁻⁶⁾

이 때문에 최근에는 작동온도를 800°C 이하로 낮추려는 연구가 활발히 진행되고 있는데, 이는 구성요소의 성능저하를 막아 안정성을 높일 수 있음은 물론 값싸고 다양한 재료에 대한 선택의 폭이 넓어져 제조공정이 간편해지고 제조단가를 줄일 수 있다는 등 많은 장점이 있기 때문이다.⁷⁾ 현재 800°C 이하의 작동온도를 목표로 개발되고 있는 전해질로는 Sc₂O₃가 첨가된 ZrO₂(ScSZ), Yb₂O₃가 첨가된 ZrO₂, SrO와 MgO가 첨가된 LaGaO₃ 등이 있다. 앞선 연구들에서는 이러한 ZrO₂, CeO₂ 또는 LaGaO₃ 등의 전해질계에 대하여 첨가제의 성분이나 양을 변화시켜가며 결정구조, 전기전도도, 미세구조, 장기안정성 등에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 보고하고 있다.⁸⁻¹⁹⁾

현재까지의 연구결과에 따르면 Sc₂O₃가 첨가되어 입방정상으로 안정화된 ZrO₂의 경우 YSZ 보다 우수한 전기전도도를 나타내지만 고온에서 저온으로 온도가 감소하면서 상전이가 일어나 급격한 전도도의 감소를 보인다고 알려져 있다.¹⁹⁾ 그러나 이러한 상전이는 Sc₂O₃ 첨가 시

[†]Corresponding author : jongho@kist.re.kr

CeO₂,¹⁷⁾ Sm₂O₃, Yb₂O₃,⁶⁾ Al₂O₃¹⁹⁾ 등을 함께 첨가함으로써 방지할 수 있고, 급격한 전도도의 감소도 막을 수 있다고 보고되어 있다. 한편 Ishii 등은 ZrO₂에 Sc₂O₃를 첨가할 때 Al₂O₃를 다양한 비율로 동시에 첨가하여 그 첨가량이 전해질 특성에 미치는 영향에 대해 보고한 바 있다.^{18,19)}

동시에 첨가되어 안정화된 입방정 ZrO₂ 분말을 사용하여 소결온도를 달리하며 소결체를 제조하였고 밀도측정, SEM 관찰, XRD 분석 그리고 전기전도도 측정을 통해서 소결조건에 따른 시편의 물성변화에 대해서 알아보았다. 이로부터 본 연구에서는 10 mol% Sc₂O₃와 1 mol% CeO₂가 동시에 첨가되어 안정화된 입방정 ZrO₂의 800°C 이하 중저온형 고체전해질로의 활용가능성을 탐색해 보았다.

2. 실험방법

시편제작에는 10 mol% Sc₂O₃와 1 mol% CeO₂가 첨가되어 안정화된 입방정 ZrO₂(SZ, Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co.)를 이용하였다. SZ 분말은 100 Mpa 정도의 압력으로 등가압하여 성형체로 만들었고, 이것을 1350°C~1550°C의 온도범위로 공기 중에서 1시간동안 소결하였다.

시편의 밀도는 건조무게를 측정하고 증류수에서 3시간 정도 끓인 후 포수무게와 수중무게를 측정하여 밀도를 구하는 아르키메데스법을 이용하여 측정하였다. 소결 후 시편들의 소결정도와 기공구조 등의 미세구조를 알아보기 위해 SEM 분석을 하였고 X-선 회절 분석 장치를 사용해 소결온도에 따른 시편의 결정구조를 알아보았다.

전기전도도는 모든 시편들에 대해 공기 중에서 DC 4 단자법과 AC 임피던스법을 함께 측정하여 알아보았다. DC 4단자법을 이용한 전도도는 3×4×11 mm 직육면체모양의 시편을 이용하여 300~1100°C의 온도범위에서 50°C 간격으로 측정하였다. 시간에 따른 전기전도도 변화를 알아보기 위한 실험에서는 1350°C에서 소결한 상대적으로 낮은 밀도의 SZ1과 1400°C에서 소결한 상대적으로 높은 밀도의 SZ2를 이용해 800°C에서 장시간동안 측정하였다. DC 4단자법을 이용한 측정은 current source(Keithley 224 programmable current source)를 이용해 전류를 흘리고 Microvolt DMM(Keithley 197 autoranging microvolt DMM)으로 전압강하를 측정하여 I-V 특성을 얻고 linear regression하여 그 기울기로부터 저항값을 결정한 후, 시편의 형상인자(shape factor)를 고려해 전기전도도를 구하는 방법을 사용하였다.

AC 임피던스 측정은 impedance analyser(Solatron SI-1260)를 이용하여 400~1000°C 범위에서 100°C 간격으로 측정하여 온도에 따른 전기전도도의 변화를 알아보았다. 시편은 지름 7 mm, 두께 1.5 mm의 디스크모양이 사용되었고, 측정주파수는 0.05 Hz~13 MHz 범위였으며 50 mV의 교류전압을 인가하여 측정하였다.

Table 1. Sample Name, Composition, Sintering Temperature and Density of Specimens

Sample name	Composition	Sintering temperature (°C)	Geometrical density (g/cm ³)	Relative density (%)
SZ1		1350	5.48	95.85
SZ2	10 mol% Sc ₂ O ₃	1400	5.55	97.08
SZ3	+ 1 mol% CeO ₂	1450	5.58	97.60
SZ4	+ 89 mol% ZrO ₂	1500	5.50	96.20
SZ5		1550	5.49	96.03

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결밀도

Sc₂O₃와 CeO₂가 동시에 첨가되어 안정화된 ZrO₂(SZ) 분말을 사용하여 1350°C~1550°C의 온도범위에서 소결한 시편에 대하여 아르키메데스법으로 측정된 소결밀도의 결과를 Table 1에 나타냈다. 소결조건에 따른 밀도는 표에 나타낸 것과 같이 큰 차이는 없으나 1450°C에서 소결한 SZ3에서 최대값을 나타내었다. 그러나 측정된 시편들은 모두 이론밀도의 95% 이상을 나타내는 것으로 보아 실험에서의 성형조건과 소결조건이 모두 적절하였다고 판단된다.

한편 Table 1의 상대밀도를 계산하기 위해 쓰인 입방정 ZrO₂(SZ)의 이론밀도는 아래 식(1)에 의해 추정된 입방정 격자상수로부터 얻을 수 있었다.²⁰⁾

$$d = 0.512 + \sum(0.0212\Delta_1 + 0.00023\Delta_2)m \quad (1)$$

식(1)에 나타낸 d는 입방정 지르코니아 고용체의 격자상수(nm)이며, Δ_1 은 첨가이온과 지르코늄 이온사이의 이온반경차이다. Δ_2 는 첨가이온과 지르코늄 이온의 산화수 차이이고 m은 첨가산화물을 MO_x로 표시했을 때의 mol%를 나타낸 것이다. 즉, 10 mol%의 Sc₂O₃는 18.2 mol% ScO_{1.5}로 계산되고 1 mol% CeO₂는 0.9 mol%로, 89 mol% ZrO₂는 80.9 mol%로 계산된다. 한편 Sc³⁺의 8배 위수 이온반경은 0.87 Å이고 Ce⁴⁺는 0.97 Å이므로 입방정 지르코니아 고용체의 격자상수값은 식(1)로부터 5.092 Å로 계산된다. 한편 첨가제에 의한 결합구조로부터 SZ는 Zr_{0.809}Sc_{0.182}Ce_{0.009}O_{1.909}로 표시되므로 분자량은 113.78이 된다. 따라서 Sc₂O₃와 CeO₂가 동시첨가된 ZrO₂는 5.092 Å의 격자안에 4개의 지르코니아 단위격자가 존재하므로 이론밀도(theoretical density)는 5.717(g/cm³)로 계산된다.

3.2. XRD 상분석

Sc₂O₃가 첨가된 ZrO₂는 그 첨가량에 따라서 결정구조가 변하는데, 특히 800°C 이하 저온에서는 첨가량이 증가하면서 단사정(monoclinic)에서 정방정(tetragonal), 입방정

(cubic), 능면정(rhombohedral)의 순서로 상전이가 일어난다.¹⁸⁾ 즉, 1~2 mol% 정도의 Sc₂O₃가 첨가되면 결정구조는 단사정상을 나타내고 약 3 mol%~4 mol%가 첨가되면 단사정과 정방정이 공존하게 된다. 또한 4~8 mol%를 첨가하면 정방정상을 나타내고, 8~10 mol%는 입방정을 나타내며 10~11 mol%에서는 입방정상과 능면정상이 공존한다. 그리고 11~15 mol%의 Sc₂O₃를 포함하는 조성에서는 능면정상을 관찰할 수 있다.⁶⁾ 그러나 이런 첨가량에 따른 결정구조의 변화는 합성방법이나 소결조건에 따라서 약간의 차이를 보이는데, 11 mol%의 Sc₂O₃가 첨가된 ZrO₂에 CeO₂ 등과 같은 2차 첨가제를 약 1 mol%정도 첨가하면 저온에서도 능면정상을 나타내지 않고 안정한 입

방정상을 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다.¹⁷⁾

Fig. 1은 1350°C, 1450°C, 1550°C에서 소결된 SZ1, SZ3, SZ5의 X-선 회절 분석을 나타낸 그래프이다. 그림에서 보면 10 mol% Sc₂O₃와 1 mol% CeO₂가 동시에 첨가된 SZ1, SZ3, SZ5는 모두 입방정상을 나타내고 정방정상이나 능면정상과 같은 2차상을 포함하지 않고 있다. 이로부터 본 연구에서 각 온도(1450°C~1550°C)별로 소결한 SZ 샘플들은 열처리과정중 어떠한 상전이라도 일으키지 않고 입방정상을 유지하고 있음을 알 수 있다.

3.3. 소결체의 미세조직

Fig. 2는 1350°C~1550°C의 온도범위에서 1시간 동안 소결한 SZ1~SZ5의 미세조직을 나타낸 것이다. Fig. 2(a)는 1350°C에서 소결한 미세조직으로서(SZ1) 기공은 입계에 존재하며 결정립의 크기도 작은 것을 알 수 있다. 1450°C에서 소결한 시편의 경우(Fig. 2(c)) 미세기공이 입계에 균일하게 존재하는 것을 관찰하였는데 이는 기공에 의한 입성장 억제효과를 통해 입계확산을 통한 치밀화가 진행된 것으로 판단된다. 한편 Fig. 2(d)와 (e)는 각각 1500°C와 1550°C에서 소결한 시편(SZ4와 SZ5)의 미세조직으로서 1450°C에서 소결한 시편(Fig. 2(c))에 비해 결정립과 기공의 크기가 크고 기공율도 증가하였음을 확인할 수 있다(Table 1 참고). 결정립의 성장속도가 치밀화율보다 큰 경우 소결 중 기공-입계 분리에 의해 소결밀도가 저하될 수 있으나, 미세조직에 보인 바와 같이 대부분의 기공이 입계에 존재하고 입내에는 존재하지 않는 것으로 보아 기공-입계 분리에 의한 것은 아닌 것으로 보인다. 따라서 고온에서 소결한 시편의 경우(Fig. 2(d), (e)) 상대

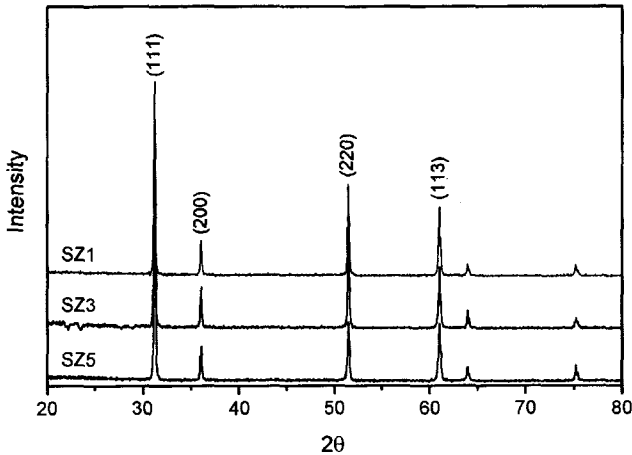


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of as-sintered SZ1, SZ3 and SZ5 at room temperatures.

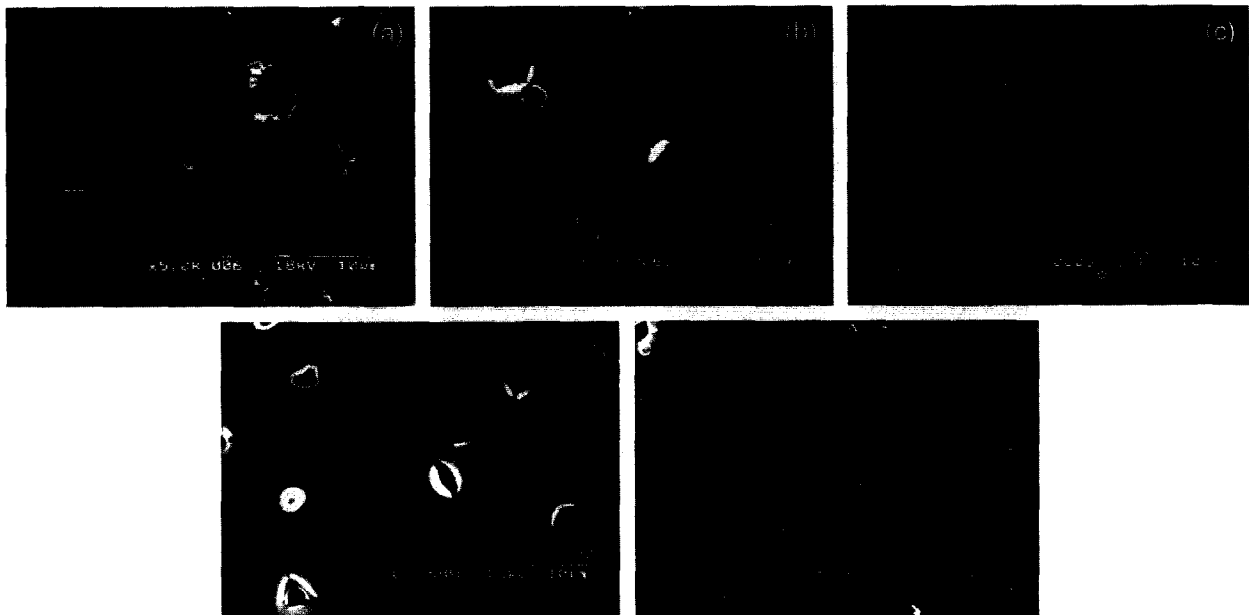


Fig. 2. Scanning electron micrographs of as-sintered (a) SZ1, (b) SZ2, (c) SZ3, (d) SZ4 and (e) SZ5.

적인 소결밀도의 저하는 빠른 입성장에 의한 기공합체가 주 원인이었던 것으로 생각해볼 수 있다. 따라서 본 실험의 조성에서 치밀하고 균일한 미세조직을 얻기 위해서는 1450°C 부근에서 소결하는 것이 적합하다고 판단된다. 그러나 다음절에서 보고할 전기전도도 측정에서도 알 수 있는 바와 같이 95% 이상의 상대 소결밀도에서는 소결밀도가 전기전도도에 미치는 영향이 크지 않아 소결 온도는 폐기공을 형성할 수 있는 1350°C 이상이면 충분한 것으로 판단된다.

3.4. 전기전도도

일반적으로 세라믹 다결정체의 전기전도도를 측정할 때 값의 신뢰성을 높이기 위하여 또는 다양한 정보를 얻어내기 위하여 DC 4단자법과 AC 임피던스법을 병행하여 사용한다. DC 4단자법은 측정시 전극의 영향을 배제한 채 전체 전도도값(σ_{total})을 구할 수 있다는 장점이 있는 반

면 AC 임피던스법은 다결정 재료의 결정립(grain)이나 결정입계(grain boundary)에 대한 정보를 독립적으로 얻을 수 있다는 장점이 있다. 그러나 미세구조에 따른 AC 임피던스 결과에 대한 내용은 본 연구의 측정범위내에서 큰 차이를 보이지 않아 보다 저온 영역에서의 임피던스 분석을 수행한 후 추후 보고할 계획이며 본지에서는 주로 전체 전기전도도에 대한 결과만 보고하기로 하겠다.

Fig. 3은 각각의 온도에서 소결한 시편 SZ1~SZ5의 전기전도도를 온도에 따라 나타낸 그래프이다. Fig. 3(a)는 DC 4단자법을 이용해 측정한 전도도값이고 Fig. 3(b)는 AC 임피던스법을 이용하여 측정한 전도도값이다. 두 그래프를 비교해 보면 독립적으로 측정한 두 결과들이 절대값이나 온도에 따른 경향성 면에서 실험 오차범위 안에서 거의 일치하는 것을 볼 수 있는데, 이는 본 연구에서 사용한 측정방법이나 측정결과들이 신뢰할만한 수준의 것임을 말해주는 결과이다.

한편 Fig. 3에 나타낸 SZ1~SZ5의 전기전도도는 소결 온도에 따라 나타낸 미세구조의 차이와 관계없이 거의 비슷한 값을 가지고 있었는데, 이는 모든 시편들이 95% 이상의 상대밀도를 가져 미세구조의 차이가 전기적 물성에 큰 영향을 주지 않았음을 나타낸다. 한편 모든 소결체는 1100°C에서 약 0.44 S/cm, 300°C에서 1.6×10^{-6} S/cm 정도의 전도도값을 가져 전 온도구간에서 YSZ 보다 높은 전도도를 나타냈는데, 이로부터 Sc₂O₃와 CeO₂가 동시첨가된 ZrO₂는 전기전도도의 크기 면에서는 800°C 이하의 중저온 영역에서 효과적인 고체 전해질을 알 수 있었다. 또한 Ishii 등은¹⁸⁻¹⁹⁾ 12 mol% Sc₂O₃가 첨가된 ZrO₂계 전해질의 경우 600°C 부근에서 입방정(cubic)에서 능면정(rhombohedral)으로의 상전이가 일어나며 전도도가 불연속적으로 급격하게 저하된다고 보고한 바 있는데, 반면 Fig. 3에서와 같이 Sc₂O₃와 소량의 CeO₂가 동시에 첨가된 ZrO₂에서는 이러한 전기전도도의 불연속적인 변화가 억제됨을 알 수 있다.

한편 Fig. 3의 결과에서 보면 전기전도도의 온도의존성이 온도구간에 따라 두 영역으로 나뉘어 짐을 볼 수 있는데 이들 두 영역에서 전기전도도의 활성화에너지를 각각 구해보면 약 630°C 이상에서는 0.72 eV, 그이하의 온도에서는 1.44 eV를 나타내었다. 이렇게 저온부에서의 활성화 에너지가 크게 나타나는 결과는 일반적인 ZrO₂계 전해질에서의 경우¹⁾와 같이 630°C 이상의 고온부에서는 산소공공의 확산에 의해서만 이온전도도가 결정되나 그 이하의 온도에서는 산소공공이 첨가 양이온(Sc³⁺)과 결합형태로 존재하기 때문에 이의 분리에 필요한 추가에너지가 필요하기 때문으로 판단된다.

Fig. 4는 1350°C에서 소결한 상대적으로 밀도가 낮은 SZ1과 1400°C에서 소결한 상대적으로 밀도가 높은 SZ2를 이용해 800°C에서 장시간동안 전기전도도를 측정한 결

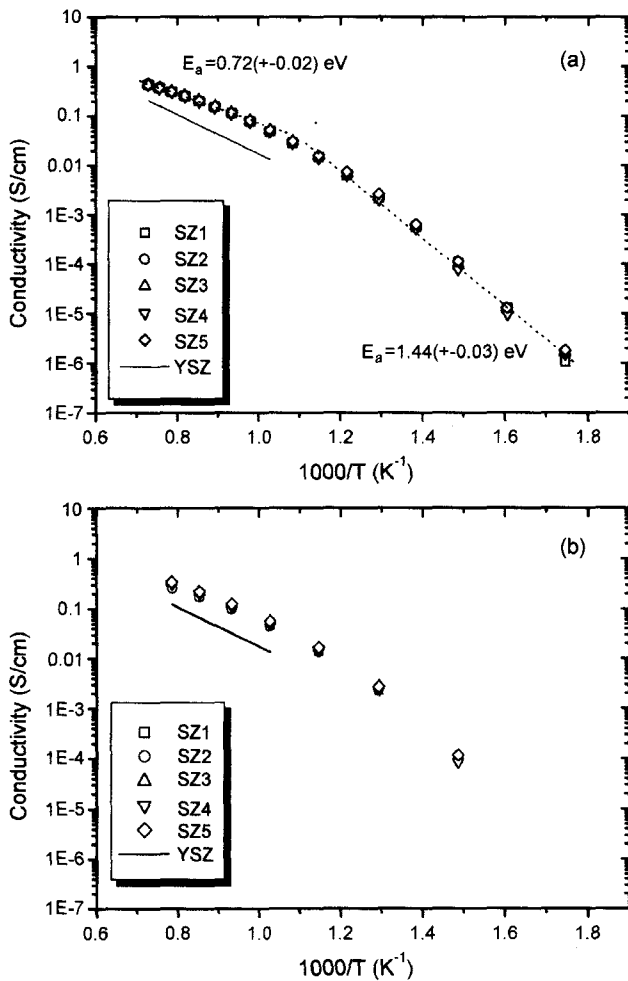


Fig. 3. Temperature dependence of electrical conductivity of YSZ and as-sintered SZ samples(SZ1 ~ SZ5) measured by (a) DC four-probe method and (b) AC impedance method.

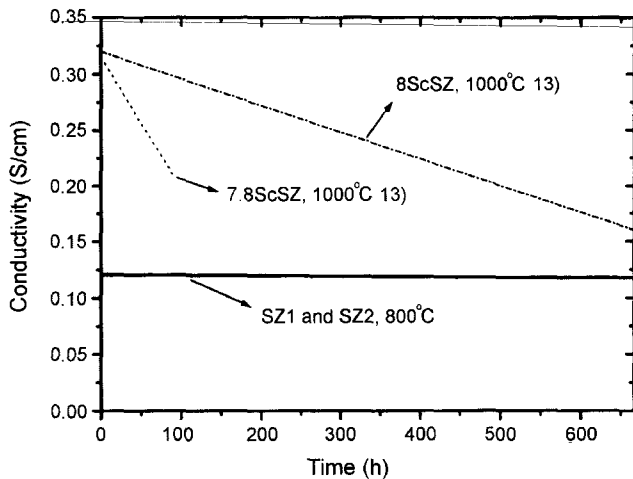


Fig. 4. Comparison of long term stability of SZ1, SZ2, 7.8ScSZ and 8ScSZ.

과를 나타낸 그래프이다. Fig. 4의 결과에서 보면 SZ1과 SZ2의 전기전도도는 측정시간동안 전도도값의 뚜렷한 감소 없이 대략 0.12 S/cm 정도의 값을 유지하는 것을 볼 수 있는데, 이 값은 Fig. 3에 나타낸 소결 직후 800°C에서 측정된 전기전도도값과 동일한 값으로 열처리(annealing) 이전의 초기 전도도값이 장시간 계속 유지되고 있음을 나타낸다. 그리고 Fig. 4에 나타내었듯이 1350°C와 1400°C에서 소결한 SZ1, SZ2와 Nomura 등에 의해 보고된¹³⁾ Sc₂O₃만 첨가된 ZrO₂의 장기안정성에 대한 비교에서 Sc₂O₃와 CeO₂가 동시첨가된 SZ1과 SZ2는 측정시간동안 전기전도도의 변화가 거의 없으나 7.8 mol%와 8 mol%의 Sc₂O₃가 첨가된 ZrO₂는 온도가 감소함에 따라 전기전도도가 현저히 감소하는 것을 볼 수 있다. Sc₂O₃만 첨가된 ZrO₂의 이러한 불안정성은 산소공공에 의한 결함 cluster, 경계립계(grain boundary)에서 일어나는 불순성분의 분리(segregation), 불순상의 재분배(redistribution), 상전이 등^{6,15)} 여러 가지 원인으로 설명되어지나 Sc₂O₃와 CeO₂가 동시첨가된 ZrO₂는 이러한 영향이 억제되었음을 알 수 있다.

이상의 결과로부터 10 mol% Sc₂O₃와 1 mol% CeO₂가 동시 첨가되어 안정화된 입방정 ZrO₂는 YSZ 보다 우수한 전기전도도를 가지며, 다른 Sc-ZrO₂계 전해질에 비해 안정성도 뛰어나 800°C 이하의 온도에서 작동하는 중저온형 SOFC의 전해질로 적합함을 알 수 있었다.

4. 결 론

1. 10 mol% Sc₂O₃와 1 mol% CeO₂가 동시 첨가된 ZrO₂는 소결온도에 관계없이 상온에서 모두 입방정상을 나타냈으며 이러한 첨가로 안정화된 입방정 ZrO₂는 800°C 이하의 저온 영역에서도 상전이에 의한 급격한 전기전도도의 저하 없이 사용할 수 있음을 알 수 있었다.

2. 1350°C~1550°C의 온도범위에서 소결한 Sc-ZrO₂계 전해질의 상대밀도는 모두 95% 이상이었다. 이는 일반적인 음극지지체형 SOFC용 전해질의 소결온도가 1400°C 부근임을 감안해 볼 때 기존의 공정조건을 그대로 활용하여도 치밀한 Sc-ZrO₂계의 전해질층을 제조할 수 있을 것으로 판단된다.

3. 10 mol% Sc₂O₃와 1 mol% CeO₂를 동시에 첨가하여 안정화시킨 입방정 ZrO₂는 SOFC의 작동온도 전영역에서 YSZ 보다 우수한 전도도값을 가지며 중저온형 SOFC의 작동온도인 800°C에서 다른 Sc-ZrO₂계 전해질보다 향상된 장기안정성을 나타냈다. 따라서 기존의 YSZ를 대체하여 보다 낮은 온도에서도 작동이 가능한 중저온형 전해질 재료로 이용될 수 있을 것으로 생각된다.

REFERENCES

1. J. W. Heo, D. S. Lee, J. H. Lee, J. D. Kim, J. S. Kim, H. W. Lee and J. H. Moon, "Effect of the Pore Structure on the Anodic Property of SOFC(in Kor)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [1] 86-91 (2002).
2. J. H. Lee, G. D. Kim, Y. B. Sohn, H. W. Lee, S. W. Kim, H. S. Song and G. H. Kim, "Power Generating Characteristics and Long Term Stability of the Anode Supporting Type SOFC(in Kor)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [9] 847-55 (2000).
3. J. D. Kim, G. D. Kim and K. T. Lee, "Effect of Co Dopant on the (La,Sr)MnO₃ Cathode for Solid Oxide Fuel Cell(in Kor)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [6] 612-16 (2000).
4. N. Q. Minh and T. Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Elsevier, Amsterdam, 1995.
5. B. C. H. Steele, *Science and Technology of Zirconia*; vol. V, pp. 713, Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, 1993.
6. O. Yamamoto, Y. Arati, Y. Takeda, N. Imanishi, Y. Mizutani, M. Kawai and Y. Nakamura, "Electrical Conductivity of Stabilized Zirconia with Ytterbia and Scandia," *Solid State Ionics*, **79** 137-42 (1995).
7. N. Q. Mihn, "Centenary of Nermt's Discovery of Zirconia Electrolytes Review of Zirconia-based Electrochemical Technologies," pp. 127-134 in Proc. of the Sixth Inter. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells. Ed. by S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochem. Soc. Inc., NJ, 1999.
8. A. J. Feighery and J. T. S. Irvine, "Effect of Alumina Additions upon Electrical Properties of 8 mol% Ytria-stabilized Zirconia," *Solid State Ionics*, **121** 209-16 (1999).
9. Y. Chen and J. R. Sellar, "Systematic Study of Dielectric and Conductivity Relaxations in Ytria-stabilised Zirconia Alloys at Lower Temperatures," *Solid State Ionics*, **86-88** 207-11 (1996).
10. F. Tietz, W. Fischer, T. Hauber and G. Mariotto, "Structural Evolution of Sc-containing Zirconia Electrolytes," *Solid State Ionics*, **100** 289-95 (1997).
11. S. P. S. Badwal, F. T. Ciacchi and D. Milosevic, "Scandia-Zirconia Electrolytes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell Operation," *Solid State Ionics*, **136-137** 91-

- 9 (2000).
12. M. Hirano, S. Watanabe, E. Kato, Y. Mizutani, M. Kawai and Y. Nakamura, "Fabrication, Electrical Conductivity and Mechanical Properties of Sc₂O₃-doped Tetragonal Zirconia Ceramics," *Solid State Ionics*, **111** 161-69 (1998).
 13. K. Nomura, Y. Mizutani, M. Kawai, Y. Nakamura and O. Yamamoto, "Aging and Raman Scattering Study of Scandia and Yttria Doped Zirconia," *Solid State Ionics*, **132** 235-239 (2000).
 14. H. Yamamura, N. Utsunomiya, T. Mori and T. Atake, "Electrical Conductivity in the System ZrO₂-Y₂O₃-Sc₂O₃," *Solid State Ionics*, **107** 185-89 (1998).
 15. S. P. S. Badwal, F. T. Ciacchi, S. Rajendran and J. Drennan, "An Investigation of Conductivity, Microstructure and Stability of Electrolyte Compositions in the System 9 mol% (Sc₂O₃-Y₂O₃)-ZrO₂(Al₂O₃)," *Solid State Ionics*, **109** 167-86 (1998).
 16. S. Terauchi, H. Takizawa, T. Endo, S. Uchida, T. Terui and M. Shimada, "High Ionic Conductivity and High Fracture Strength of Cubic Zirconia, (Y_{0.16-x}Sc_x)Zr_{0.84}O_{1.92}/Alumina Composites," *Materials Letters*, **23** 273-75 (1995).
 17. Y. Arachi, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Imanishi, K. Kwate and C. Tamakoshi, "Electrical Conductivity of ZrO₂-Sc₂O₃ System with a Small Amount of Oxide Addition," pp. 179-184 in Proc. of the Sixth Inter. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells. Ed. by S. C. Singhal and M. Dokiya. The Electrochem. Soc. Inc., NJ, 1999.
 18. R. Chiba, F. Yoshimura, J. Yamaki, T. Ishii, T. Yonezawa and K. Endou, "Ionic Conductivity and Morphology in Sc₂O₃ and Al₂O₃ Doped ZrO₂ Films Prepared by the Sol-gel Method," *Solid State Ionics*, **104** 259-66 (1997).
 19. T. Ishii, "Structural Phase Transition and Ionic Conductivity in 0.88ZrO₂-(0.12-x)Sc₂O₃-xAl₂O₃," *Solid State Ionics*, **78** 333-38 (1995).
 20. D. J. Kim, "Lattice Parameters, Ionic Conductivities, and Solubility Limits in Fluorite-structure MO₂ Oxide(M=Hf⁴⁺, Zr⁴⁺, Ce⁴⁺, Th⁴⁺, U⁴⁺) Solid Solutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** 1415-21 (1989).