

## Preparation and Electrical Conductivity of Scandia Stabilized Zirconia by using Ultrasonic Spray Pyrolysis

Young-Hoon Choi, Dong-Hyun Peck<sup>†</sup>, Young-Chul Park, Kyoung-Tae Lim\*,  
Dong-Soo Suhr\*, J. Wackerl\*\*, and T. Markus\*\*

Korea Institute of Energy Research (KIER), Daejeon 305-343, Korea

\*Division of New Materials Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

\*\*Institute of Energy Research (IEF-2), Research Centre Jülich (FZJ), 52425 Jülich, Germany

(Received November 5, 2007; Accepted November 23, 2007)

### 초음파 분무 열분해법을 이용한 스칸디아 안정화 지르코니아의 제조와 전기 전도도

최영훈 · 백동현<sup>†</sup> · 박영철 · 임경태\* · 서동수\* · J. Wackerl\*\* · T. Markus\*\*

한국에너지기술연구원 수소·연료전지연구부

\*충남대학교 나노공학부

\*\*Institute of Energy Research (IEF-2), Research Centre Jülich (FZJ), 52425 Jülich, Germany

(2007년 11월 5일 접수; 2007년 11월 23일 승인)

#### ABSTRACT

Scandia stabilized zirconia (ScSZ) is adapted for electrolyte material of solid oxide fuel cell (SOFC) because of its high ionic conductivity and chemical stability. ScMnSZ1 powder having a composition of  $(\text{ZrO}_2)_{0.89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{MnO}_2)_{0.01}$  is synthesized by ultrasonic spray pyrolysis (USP) method. Porous ScMnSZ1 powder is obtained by using a pore forming agent. Microstructure and morphology, particle size distribution of porous powder synthesized with 3 wt% pore forming agent are investigated. Sintered ScMnSZ1 sample with ground fine powder are also investigated their microstructure and electrical conductivity. The electrical conductivity of sintered ScMnSZ1 samples with ground fine powder was 0.082 S/cm, 0.127 S/cm and 0.249 S/cm at 750°C, 800°C and 900°C, respectively.

**key words** : ScSZ, SOFC, USP, Microstructure, Electrical conductivity

#### 1. 서 론

고체산화물 연료전지 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)는 고온에서 작동하는 연료전지로 다른 연료전지에 비하여 고온의 열을 이용할 수 있어 효율이 높다는 장점이 있다. 그러나 이러한 고온 작동으로 인하여 SOFC 구성 재료의 열화가 발생하여 스택의 수명을 단축시킨다는 단점을 가지고 있다. SOFC를 이용한 전력 시스템의 내구성을 향상시키고 상업화하기 위해서는 시스템의 작동 온도를 현재보다 낮은 중저온(650-750°C)으로 낮추어야 한다. SOFC의 작동온도가 낮아지면 세라믹 전해질의 이온전도도가 낮아져서 연료전지의 출력이 낮아지게 된다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 저온에서도 높은 이온 전도도를 갖는 중저온형 SOFC (Intermediate Temperature SOFC, IT-

SOFC)용 전해질 재료를 개발하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

여러 가지 대상 재료중에서 스칸디아 안정화 지르코니아 (Scandia Stabilized Zirconia, 이하 ScSZ라 함)는 지르코니아 계열의 세라믹 전해질 중에서 이온 전도도가 가장 우수한 재료로써 중저온형 SOFC의 전해질 재료로 많은 각광을 받고 있다. 특히 안정화 지르코니아의 경우 dopant양에 따라 산소 공공의 농도가 증가하여 이온 전도도가 증가하게 되지만, 첨가되는 dopant의 양이 일정 범위를 넘어서면 공공의 정렬 및 집산화 또는 정전기적 상호작용에 의해 이온 전도도가 감소하게 된다.<sup>1)</sup> ScSZ의 경우 치환되는 스칸디아의 양이 10 mol% 정도일 때 이온 전도도가 최대값을 나타낸다.<sup>2)</sup> 그러나 10 mol% ScSZ는 600°C에서 입방정상(cubic phase, 고온상)과 능면정상(rhombohedral phase, 저온상)으로 상전이가 일어난다.<sup>3-6)</sup> 입방정/능면정의 상전이가 발생하면 전이 온도에서 재료의 부피변화가 일어나고 이온 전도도도 바뀌게 된다.<sup>7)</sup> 이

<sup>†</sup>Corresponding author : Dong Hyun Peck  
E-mail : dhpeck@kier.re.kr  
Tel : +82-42-860-3501 Fax : +82-42-860-3309

러한 문제를 해결하기 위하여 소량의 금속 산화물(MO)을 첨가함으로써 입방정/능면정의 상전이를 억제하고, 상온에서도 고온형인 입방정상으로 안정화 시킬 수 있다.<sup>3,5-8)</sup> 11 mol% 도핑 ScSZ ((ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.89</sub>(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.11</sub>) 재료와 금속 산화물로 CeO<sub>2</sub> 또는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 추가로 소량 첨가한 ((ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.89</sub>(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.1</sub>(CeO<sub>2</sub>)<sub>0.01</sub>, (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.89</sub>(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.1</sub>(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.01</sub>) 재료의 전기 전도도는 800°C에서 각각 0.12 S/cm 정도이므로 이들 재료는 중저온 SOFC의 전해질 재료로 사용할 수 있는 것으로 알려져 있다.<sup>4-8)</sup>

세라믹 산화물을 제조하는 다양한 공정 중에서 초음파 분무 열분해법(ultrasonic spray pyrolysis method, 이하 USP 방법이라 함)은 생성 입자의 입도 분포가 비교적 균일하며, 형태 및 미세구조의 제어가 용이하고, 화학적 조성이 균일한 구형 분말을 얻을 수 있다. 또한 분무 액적의 농도를 변화시켜 합성 분말의 입도를 조절할 수 있다는 장점이 있다.<sup>9-11)</sup> 그러나 USP 방법으로 제조한 구형 분말은 분무 액적을 고온에서 수초 이내의 단시간에 열분해시켜서 제조하기 때문에 분말의 비중이 낮아 성형 밀도(green density)를 높이기 어려워 치밀한 조직의 소결체로 제조하기 어려운 단점이 있다.<sup>12)</sup>

본 연구에서는 USP 방법으로 합성한 분말의 소결성을 향상시키기 위하여 다공성 구조의 구형 분말을 합성하고 이를 분쇄하여 미분말을 제조하는 공정을 시도하였다. 이러한 방법을 이용하면 입자 크기가 작고 입도 분포도 균일한 미분말을 제조할 수 있다.

본 연구에서는 상온에서 입방정상으로 안정화시킬 수 있도록 ScSZ에 소량의 MnO<sub>2</sub>를 도핑시켜서 화학 조성이 (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.89</sub>(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.1</sub>(MnO<sub>2</sub>)<sub>0.01</sub>로 되도록 한 스칸디아 안정화 지르코니아 (이하 ScMnSZ1라 함) 분말을 USP 방법으로 합성하였다. 합성시에 다공성의 구형 분말을 제조하기 위하여 기공 형성제(pore forming agent) 역할을 할 수 있는 고분자 latex 입자를 0.5~4 wt% 범위에서 분무용 질산염 수용액에 첨가하였다.

첨가한 기공 형성제의 첨가량이 USP 방법으로 얻어지는 합성 분말의 입자 형태에 미치는 영향을 살펴보았다. 또한 다공성 구조를 가진 합성 분말의 상전이와 상안정성에 대하여 조사하였다. 이렇게 얻은 다공성 분말을 SOFC용 전해질 재료로 사용하기 위하여 이들 분말을 분쇄하여 입자 크기가 작고 입도 분포가 균일하도록 조절하였다. 이 미분말을 성형하고 소결하여 얻은 소결 시편의 결정상과 미세구조를 분석하였고 전기 전도도를 측정하였다.

## 2. 실험 방법

ScMnSZ1 ((ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.89</sub>(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.1</sub>(MnO<sub>2</sub>)<sub>0.01</sub>) 분말은 USP 방법을 이용하여 합성하였다. 합성에 사용한 출발 원료인 금속 질산염으로는 Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xHNO<sub>3</sub> (GCM, Korea),

Sc(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O (GCM, Korea), Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich Co.)를 각각 사용하였다.

합성에 사용한 질산염은 시료의 조성에 알맞게 칭량하여 증류수에 넣어 녹였다. 질산염의 농도는 0.1 mol/L로 고정하고 기공 형성제는 0.5~4 wt% 범위로 조절하여 질산염과 증류수의 혼합용액에 첨가하였다. 용액은 1.7 MHz의 공명 주파수를 갖는 초음파 분무기를 이용하여 미세액적으로 분무하였다. 이들 미세액적들은 20 L/min 유량의 공기를 이송 기체로 사용하여 650°C로 가열된 전기로 내부의 석영관을 통과하도록 하였다. 이렇게 합성한 ScMnSZ1 분말은 다시 650°C에서 하소하였다.

하소된 분말은 high energy mill을 이용하여 미립으로 분쇄한 후 결합제를 소량(1 wt% 이하) 첨가하여 1,000 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 일축 가압성형하였다. 성형 시편은 1400°C 10시간 동안 소결하였으며, 이때의 승온 속도는 100°C/h로 하였다. 합성된 분말과 소결 시편의 미세구조와 화학적 조성은 에너지 분산형 X선 분석기 (energy dispersive X-ray spectrometer (EDS))가 탑재된 주사전자현미경 (scanning electron microscope (FE-SEM, Hitachi S-4700))을 사용하여 분석하였다. 소결 시편의 전기 전도도는 공기 분위기에서 직류 4전자(DC 4-probe)법으로 온도에 따른 함수로 측정하였고 합성한 분말과 소결 시편의 결정상은 X선 회절기 (XRD, Rigaku)로 확인하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 다공성 ScMnSZ1 분말의 결정상 분석

Fig. 1은 기공 형성제를 첨가하여 USP 방법으로 합성한 ScMnSZ1 분말과 이 분말을 각각 650°C 및 1400°C에서 열처리한 시편의 XRD 패턴이다. USP 방법으로 650°C

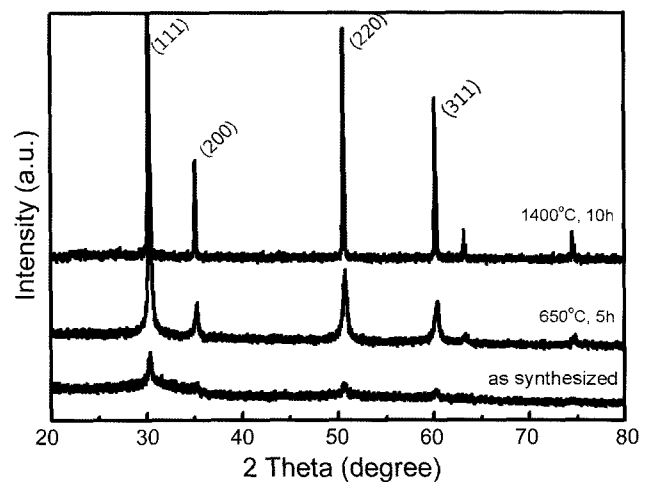


Fig. 1. XRD patterns of ScMnSZ1 samples prepared by USP method (650°C) and calcined at 650°C and sintered at 1400°C.

에서 합성한 분말 입자는 대부분 결정화가 충분히 진행되지 않은 비정질상으로 존재함을 알 수 있고, 이를 다시 650°C에서 5시간 하소하였을 때는 모두 입방정상으로 결정화되었으며, 1400°C에서 10시간 동안 소결한 시편에서도 입방정상이 검출되었다. 이는 USP 방법으로 650°C에서 분말을 합성하는 경우에는 분무된 질산염 수용액 액적이 고온의 반응 영역에서 체류하는 시간이 수초 이내로 짧기 때문에 질산염의 분해만 일어나고 생성된 분말의 결정화에는 체류 시간이 불충분하기 때문인 것으로 여겨진다.

일반적으로  $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1}$ 의 조성을 갖는 지르코니아 분말은 입방정상과 능면정상이 혼합된 상으로 관찰된다. 그러나  $(\text{ZrO}_2)_{0.9-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{MnO}_2)_x$ 의 조성을 갖는 시편에 소량의  $\text{MnO}_2$ 를 치환 고용시키면 능면정상의 회절 피크가 감소하는 것으로 보아  $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1}$ 에 첨가되는  $\text{MnO}_2$ 는 입방정상/능면정상의 상전이를 억제시킨다는 것을 알 수 있다.<sup>12)</sup>

본 실험에서도  $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1}$  시편에 소량(1~3 mol%)의  $\text{MnO}_2$ 를 치환 고용시켜줌으로서 고온의 입방정상을 상온에서도 안정화시킬 수 있었다. 치환고용시키는 dopant 양이 증가하면 전도를 위한 활성화 에너지가 증가하기 때문에 ScSZ 재료에 치환 고용시키는  $\text{MnO}_2$ 의 양이 1 mol%에서 3 mol%로 증가할수록 전기 전도도는 조금씩 낮아지는 것을 알 수 있었다.<sup>13)</sup> 그러나 XRD 분석 결과에서 입방정상 외에  $\text{MnO}_2$  혹은 다른 결정상은 검출되지 않는 것으로 미루어보아 소량(1~3 mol%)의  $\text{MnO}_2$ 는 모두 ScSZ 구조내에 고용되는 것으로 여겨진다. 이것은 fluorite상인 8YSZ 내의 manganese oxide의 고용한계가 1000°C-1400°C의 온도 범위에서 약 11-25 mol% 정도라는 결과와도 일치한다.<sup>14,15)</sup>

### 3.2. 기공 형성제의 첨가량에 따른 합성 분말의 특성

Fig. 2는 질산염 용액에 기공 형성제를 중량비로 첨가하여 650°C에서 합성한 ScMnSZ1 분말의 SEM 사진이다. 기공 형성제의 첨가량이 증가할수록 합성된 구형 분말에는 기공이 더 많이 생성되는 것을 알 수 있다. 첨가한 기공 형성제의 양이 많아지면 기공 형성제의 함량이 높은 분무 액적이 고온의 반응 영역(reaction zone)으로 공급되어 기공 형성제가 고온에서 열분해되어 기공을 형성하는 것으로 여겨진다.

기공 형성제의 첨가량이 1 wt% 이하일 경우 다공성 분말의 형성이 미비함을 볼 수 있다. 그리고 기공이 없는 1 μm 이하의 입자도 많은 것을 알 수 있다. 즉 기공 형성제의 첨가량이 한계치 이하이면 다공성 입자의 형성에 미치는 영향이 적은 것을 알 수 있다. 기공 형성제를 3 wt% 이상으로 첨가한 경우에는 다공성 입자가 많이 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 기공 형성제를 4 wt% 첨

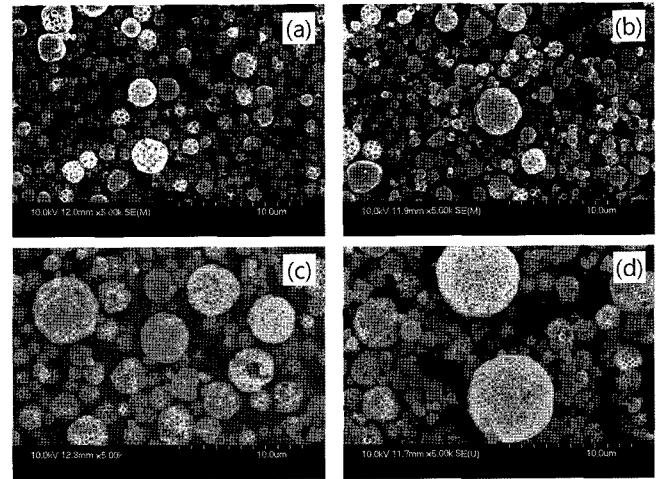


Fig. 2. SEM image of ScMnSZ1 powder synthesized by USP method at 650°C with different contents of pore forming agent. (a: 0.5 wt%, b: 1 wt%, c: 3 wt%, d: 4 wt%)

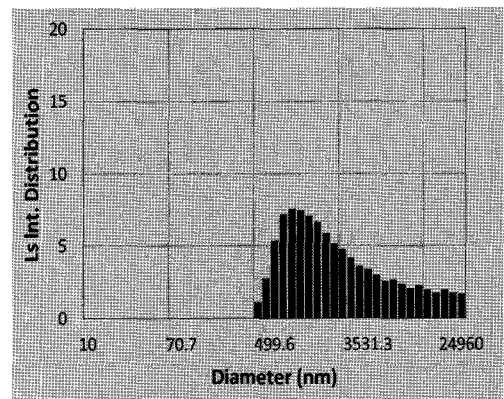
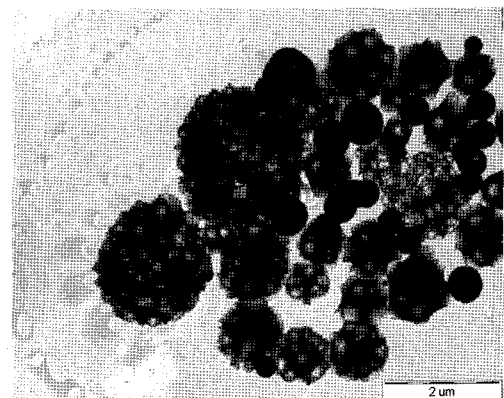


Fig. 3. TEM image and particle size distribution of ScMnSZ1 powder synthesized by USP method at 650°C with 3 wt% pore forming agent.

가하였을 때는 분무용 질산염 수용액의 점도가 높아져서 분무 진동자가 미세 액적을 원활하게 만들지 못하여 분무가 잘 되지 않는 것을 알 수 있었다. 따라서 USP 방법으로 다공성 ScMnSZ1 분말을 합성하기 위해 첨가하는 기공 형성제의 최적량은 3 wt% 정도라는 것을 알 수 있

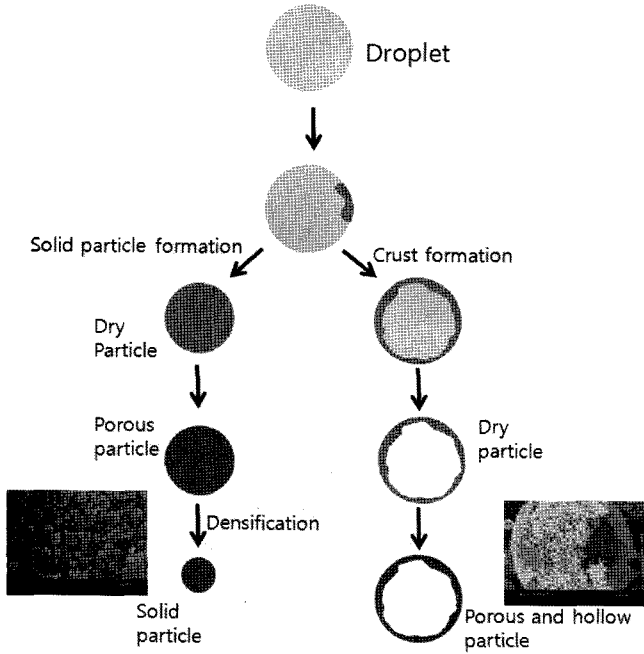


Fig. 4. Formation mechanism of dense (left) and porous particle (right) by spray pyrolysis.

었다.

기공 형성제를 3 wt% 첨가하여 USP 방법으로 합성한 다공성 분말의 TEM 사진 및 입도 분포를 Fig. 3에 나타내었다. 합성한 분말의 표면에는 기공이 많이 형성되어 있고, 다공성 구형 입자의 내부는 비어있는 것을 알 수 있다. 그리고 이 분말의 평균 입경( $d_{50}$ )은 약  $1.15 \mu\text{m}$ 이며, 입도 분포가 대칭적인 가우스 분포를 나타내지 않고 비교적 넓은 입도 범위에 걸쳐 분포하고 있음을 알 수 있다.

### 3.3. 다공성 합성 분말의 형성 메커니즘

USP 방법으로 분말을 합성 시 분무 액적의 농도를 조절함으로써 생성 입자의 크기 및 형태를 조절 할 수 있다. USP 방법으로 합성할 시 최종 입자가 형성되는 과정은 Fig. 4와 같이 도시화할 수 있다.<sup>16)</sup> 질산염 용액만으로 분말을 합성할 경우에는 왼쪽과 같은 형성 과정을 거쳐서 최종적으로 합성되는 입자는 표면이 매끄럽고 치밀한 구형으로 얻어진다. 반면, 질산염 용액에 소량의 기공 형성제를 첨가하여 분무액적 내의 용질을 증가시키는 경우에서도 오른쪽과 같은 형성 과정을 거친다. 분무액적 내의 기공 형성제 함유량이 높을수록 초음파로 분무된 고농도의 미세액적 표면에 있는 용매가 증발하면서 미세액적 내부와 외부 사이에서 발생하는 농도구배가 커지게 된다. 이 때 용질이 미세액적 내부로 충분히 확산 되지 못할 경우 미세 액적의 표면에서 과포화 또는 석출이 일어난다. 그리고 외부에 비해 농도가 낮은 내부의 용매가 외부로 확산되지 못하고 반응부에서 순간적으로 증발되면

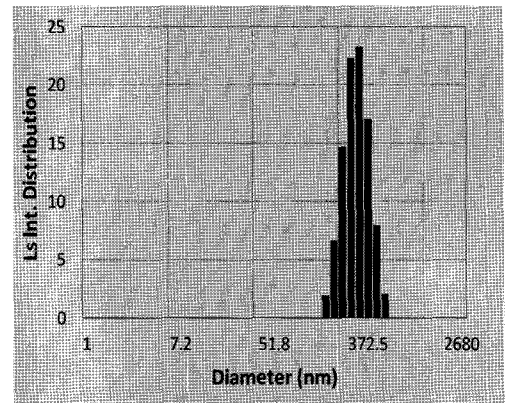
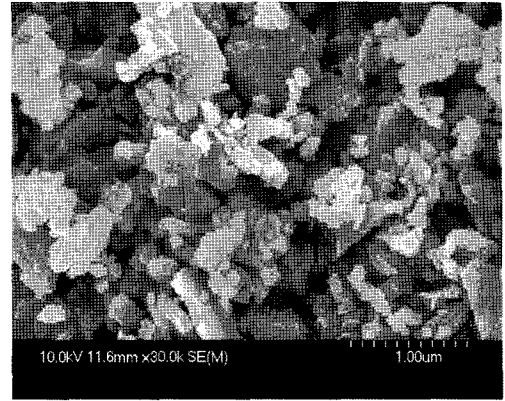


Fig. 5. SEM image and particle distribution of ground ScMnSZ1 powder synthesized by USP method at  $650^\circ\text{C}$  with 3 wt% pore forming agent.

서 속이 빈 형태의 입자를 형성한다.

일반적으로 질산염의 농도를 크게 증가시키지 않고 소량의 기공 형성제를 첨가하여 분말의 기공도를 더욱 높일 수 있었다. 합성 분말의 기공 크기는 약  $0.35 \mu\text{m}$ 로서 이는 첨가한 기공 형성제의 입자 크기와 거의 비슷하였다. 기공 형성제의 입자 크기와 형태를 조절함으로써 합성 세라믹 입자의 기공 크기와 형태를 조절할 수 있을 것으로 판단된다.

### 3.4. ScMnSZ1 소결체의 전기전도도

일반적인 USP 방법으로 제조한 치밀질 구형 분말은 비중이 낮아 높은 성형 밀도(green density)를 얻기 어려워 치밀질 소결체로 제조하기 어렵다는 단점이 있다. 합성 분말의 소결성을 향상시키기 위하여 구형 분말을 다공성 구조로 제조하고 이를 분쇄하여 미분말을 제조하였다. 서브마이크로미터 크기의 미세 1차 입자를 얻기 위하여 합성 다공성 분말을 high-energy mill을 사용하여 분쇄하였다. Fig. 5는 분쇄한 분말의 SEM 사진 및 입도 분포도를 나타내었다. 분쇄 전에 다공성 분말을 구성하고 있던 미세 입자들이 분쇄 과정에서 대부분 분쇄된 것을 알 수 있다. 분쇄한 분말의 평균 입경( $d_{50}$ )은 약  $0.325 \mu\text{m}$ 이며, 입

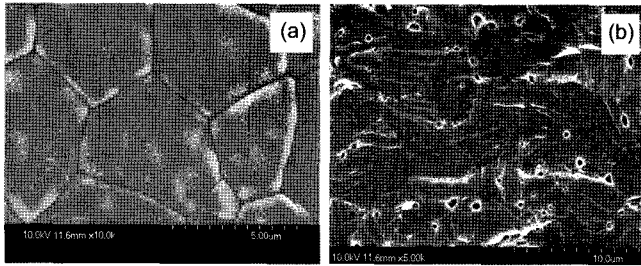


Fig. 6. SEM image of surface (a) and fractured cross section (b) of sintered ScMnSZ1 samples prepared by using ground powder at 1400°C for 10 h.

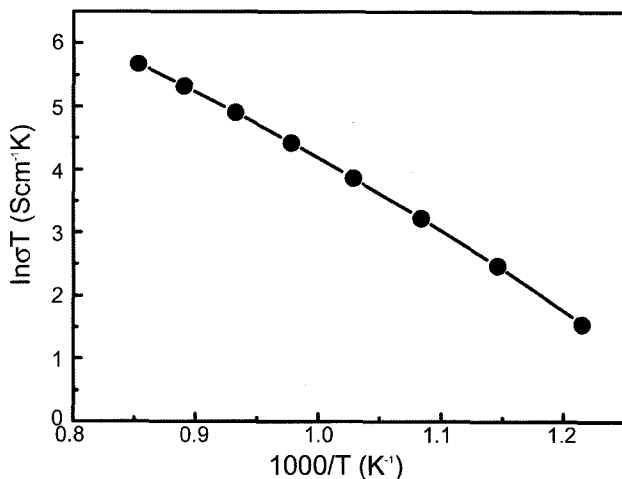


Fig. 7. Arrhenius plot for the electrical conductivity of sintered ScMnSZ1 samples prepared by using ground powder at 1400°C for 10 h.

도 분포도 거의 대칭적인 가우스 분포를 나타내고 있는 것을 알 수 있다.

분쇄한 ScMnSZ1 미분말을 이용하여 pallet을 제작하고 1400°C에서 10 시간 동안 소결하였다. Fig. 6은 소결된 시편의 표면과 파단면을 찍은 SEM 사진이다. 표면을 보면 입계에 형성된 기공은 거의 없으며 파단면에는 폐기공이 그렇게 많지 않은 치밀한 것을 알 수 있다. 아르키메데스 법으로 측정된 소결밀도도 98% 이상으로 매우 치밀하게 소결되었음을 알 수 있었다.

Fig. 7은 소결한 시편의 전기 전도도를 온도의 역수로 나타내는 Arrhenius plots ( $1/T$ 에 대한  $\ln \sigma T$ 의 함수)이다. 시편의 전기 전도도는 750°C, 800°C 및 900°C에서 각각 0.082 S/cm, 0.127 S/cm 및 0.249 S/cm였다. 다공성 구조로 합성하지 않고 일반적인 USP 방법으로 동일한 조성 ( $(\text{ZrO}_2)_{0.89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{MnO}_2)_{0.01}$ )으로 합성한 치밀질 구형 분말을 동일한 조건에서 소결한 시편의 전기 전도도는 750°C, 800°C 및 900°C에서 각각 0.054 S/cm, 0.091 S/cm 및 0.207 S/cm이었는데,<sup>13)</sup> 이 값은 본 연구의 방법에 따라서 다공성 분말로 합성하고 미분쇄한 분말을 사용하여 소결한 시편의 경우보다 더 낮았다.

일반적으로 소결체의 전도도는 결정입계에 편석 (segregation)된 산화물과 소결체의 기공도에 영향을 크게 받는다. 특히 결정입계에는 불순물과 2차상 등과 같은 비전도성 물질들이 편석될 수 있기 때문이다.<sup>1)</sup> 따라서 소결 시 결정립을 충분히 성장시켜 결정입계의 면적을 줄이고, 시편의 결정립과 결정입계 내에 존재하는 기공을 제거하여 소결 밀도를 증가시킨다면 전기 전도도를 높일 수 있다.

본 연구에서 제작한 ScMnSZ1 소결 시편의 파단면을 구성하는 결정립 (grain)과 결정입계의 화학조성을 EDS로 분석한 결과 Mn의 이론 계산치(0.009 at%)가 시편의 결정립과 결정입계의 측정치(각각 0.012 at%와 0.015 at%)와 크게 다르지 않았다. 그리고 Zr과 Sc의 함량에 대한 EDS 측정치(각각 0.82 at%와 0.17 at%)도 계산치(각각 0.81 at%와 0.18 at%)와 거의 동일하여 시편을 구성하는 결정립과 결정입계의 조성 차이는 거의 없는 것으로 판단되었다. 이러한 결과로 보아 제작 소결체에서는 결정입계 편석은 거의 발생하지 않고 소결체의 전도도는 주로 소결체의 밀도에 크게 의존하는 것으로 판단된다. 그리고 일반적인 USP 방법으로 합성한 치밀질 구형 분말은 치밀한 구조로 소결하기 어렵기 때문에 시편의 미세 결정립과 결정입계에 존재하는 기공에 의하여 전기 전도도가 낮아지는 것으로 생각된다.

$(\text{ZrO}_2)_{0.9-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{MnO}_2)_x$  조성에서  $\text{MnO}_2$ 의 치환 고용량(x)을 0.01~0.03 (1~3 mol%)의 범위에서 조절하여 합성하고 제작한 소결 시편에서는  $\text{MnO}_2$ 의 치환 고용량(x)이 증가할수록 전기 전도도가 조금씩 낮아지는 것을 알 수 있었다. 이는 첨가하는 dopant양이 증가하면 전기전도를 위한 활성화 에너지가 증가하기 때문에 ScMnSZ 재료에 치환 고용되는  $\text{MnO}_2$ 의 양이 증가할수록 전기 전도도가 조금씩 낮아지는 것으로 생각된다.<sup>13)</sup> 그러나 1 mol%의  $\text{MnO}_2$ 를 치환 고용시킨 경우에는 고용시키지 않은 경우와 전기 전도도 차이가 거의 없었지만, 2 mol%와 3 mol%의 경우에는 전기 전도도 저하가 크게 나타났다.

1 mol%의  $\text{MnO}_2$ 를 치환 고용시킨 ScMnSZ의 전기 전도도는 750°C, 800°C 및 900°C에서 각각 0.082 S/cm, 0.127 S/cm 및 0.249 S/cm였는데, 800°C에서 얻은 전기 전도도는 문헌에 보고된 값인 0.12 S/cm 보다 약간 높았다. 이러한 결과로부터  $\text{MnO}_2$ 를 소량(1 mol% 이하) 치환 고용시키면 전기 전도도를 거의 저하시키지 않으면서 입방 정상으로 안정화되는 ScMnSZ 전해질 재료를 제조할 수 있고, 이 재료는 중저온형 SOFC용 전해질 재료로 사용이 가능한 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 실험에서는 다공성 ScMnSZ1 분말 ( $(\text{ZrO}_2)_{0.89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{MnO}_2)_{0.01}$ )을 USP 방법으로 합성하였다. 합성 시 분무액

적에 기공 형성제의 양을 조절하여 구형 입자 표면에 기공이 많은 다공성 분말을 제조하였다. 상분석 결과 첨가되는 기공 형성제는 ScMnSZ의 상안정성에는 영향을 미치지 않는 것으로 확인되었다. 합성된 분말의 구조가 속이 빈 (hollow) 구조를 가지는 것을 TEM으로 관찰하여 확인하였다. 다공성 구조를 형성하는 합성 분말의 기공은 기공 형성제를 2 wt% 정도 첨가할 때부터 많이 생성되고 3 wt% 정도 첨가하면 기공이 아주 많이 형성된 다공성 구형 입자를 합성할 수 있었다. 기공 형성제를 3 wt% 첨가하여 USP 방법으로 합성한 다공성 분말은 소결성을 향상시키기 위하여 분쇄 공정을 거쳐서 평균 입도( $d_{50}$ )가 1.15  $\mu\text{m}$ 에서 0.325  $\mu\text{m}$ 로 되도록 하였다. 이렇게 분쇄한 분말의 입도 분포는 균일한 대칭적 가우스 분포를 나타내었다. 이 분말을 이용하여 소결하였을 때 아크메테스법으로 측정된 소결밀도가 98% 이상인 매우 치밀한 ScMnSZ1 소결 시편을 얻을 수 있었다. 이들 ScMnSZ1 소결체의 전기 전도도는 750°C, 800°C 및 900°C에서 각각 0.082 S/cm, 0.127 S/cm 및 0.249 S/cm였다.  $(\text{ZrO}_2)_{0.9-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{MnO}_2)_x$  조성에  $\text{MnO}_2$ 를 소량(1 mol% 이하) 치환 고용시키면 전기 전도도를 거의 저하시키지 않으면서 입방정상으로 안정화시킨 스칸디아 안정화 지르코니아 재료를 제조할 수 있었다. 이 재료는 700-750°C 정도의 온도 범위에서 작동하는 중저온형 SOFC용 전해질로 사용이 가능한 것으로 판단된다.

Acknowledgment

본 연구는 공공기술연구회(KORP) 협동연구사업의 “차세대 연료전지용 멤브레인 핵심기술 개발” 연구비 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. N. Q. Minh, “Ceramic Fuel Cells,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [3] 563-88 (1993).
2. C. Haering, A. Roosen, H. Schichl, and M. Schnller, “Degradation of the Electrical Conductivity in Stabilised Zirconia System, Part II: Scandia-stabilised Zirconia,” *Solid state Ionics*, **176** 261-68 (2005).
3. S. C. Singhal and K. Kendall, “High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications,” pp. 89-91, Elsevier Advanced Technology, UK, 2003.
4. O. Yamamoto, “Solid Oxide Fuel Cells: Fundamental

- Aspects and Prospects,” *Electrochimica Acta*, **45** 2423-35 (2000).
5. D. S. Lee, J. W. Heo, J. D. Kim, J. S. Kim, H. W. Lee, G. H. Kim, D. J. Kim, and J. H. Lee, “Electrical Conductivity of  $\text{ZrO}_2$  Doped with  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  and  $\text{CeO}_2$  (in Korean),” *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [4] 346-51 (2002).
6. M. Hirano, T. Oda, K. Ukai, and Y. Mizutani, “Effect of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  Additives in Sc Stabilized Zirconia Electrolyte on a Stability of Crystal Phase and Electrolyte Properties,” *Solid State Ionics*, **158** 215-23 (2003).
7. S. P. S. Badwal, F. T. Ciacchi, and D. Milosevic, “Scandia Stabilized Zirconia Electrolytes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell Operation,” *Solid state Ionics*, **136-137** 91-9 (2000).
8. S. Sarat, N. Sammes, and A. Smirnova, “Bismuth Oxide Doped Scandia-stabilized Zirconia Electrolyte for the Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells,” *J. Power Sources*, **160** 892-96 (2006).
9. J. H. Lee, K. Y. Jung, and S. B. Park, “Modification of Titania Particles by Ultrasonic Spray Pyrolysis of Colloid,” *J. Mater. Sci.*, **34** 4089-4093 (1999).
10. W. Kuczka, J. Oblakowski, R. Gajerski, S. Labus, M. Danielewski, A. Malecki, J. Morgiel, and A. Michalski, “Synthesis and Characterization of Alumina-and Zirconia-based Powders Obtained by the Ultrasonic Spray Pyrolysis,” *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, **88** [1] 65-9 (2007).
11. J. H. Lee, H. J. Cho, and S. J. Park, “Preparation of Spherical  $\text{TiO}_2$  Powders by Spray Pyrolysis Using Ultrasonic Atomization Technique,” *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28** [10] 831-37 (1991).
12. D. H. Peck, G. W. Park, R. H. Song, J. H. Kim, D. R. Shin, D. H. Jung, and K. Hilpert, “Preparation and Characterization of Scandia Stabilized-Zirconia by Ultrasonic Spray Pyrolysis Methode for Membranes in Solid Oxide Fuel Cell,” pp. 1194-201 in 6th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Ed. by M. Mogensen, European Fuel Cell Forum, Switzerland, 2004.
13. D. H. Peck, R. H. Song, J. H. Kim, T. H. Lim, D. R. Shin, D. H. Jung, and K. Hilpert, “Electrical Conductivity of Scandia Stabilized Zirconia for Membranes in Solid Oxide Fuel Cell,” pp. 947-53 in Ninth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-IX), Ed. by S.C. Singhal and J. Mizusaki, The Electrochem. Soc. Inc., NJ, 2005.
14. S. P. Jiang, J. P. Zhang, and Karl Foeger, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23** 1865-73 (2003).
15. A. Matraszek, M. Miller, L. Singheiser, and K. Hilpert, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24** 2649-56 (2004).
16. U. Schubert and N. Hsing, “Synthesis of Inorganic Materials,” pp. 112-25, Wiley-VCH, Weinheim, 2nd revised and updated edition, 2005.