

(Mn, Ni, Ti)oxide 첨가에 따른 ScSZ의 상변화
Phase transformation of ScSZ by doping of (Mn, Ni, Ti)oxides

박재성*, 백동현, 김종희, 송락현, 임탁형, 정연욱*
한국에너지기술연구원, *경북대학교 무기재료공학과

1. 서론

Scandia stabilized zirconia (ScSZ, $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$)는 SOFC의 작동 조건에서 높은 이온 전도도와 화학적 안정성을 가지므로 중저온형 SOFC(intermediated temperature SOFC, IT-SOFC)용 전해질 재료로 사용되고 있다. SOFC용 ScSZ 재료는 yttria stabilized zirconia (YSZ)와 물리적 및 화학적 물성이 유사하여 많은 장점을 가지고 있다.

ScSZ 재료에서 나타나는 중요한 문제점 중의 하나는 전해질 재료의 상안정성이다. 이들 재료에 대한 cubic-rhombohedral 상전이(phase transformation)와 상안정성(phase stability)은 고용 첨가 산화물 (Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Yb_2O_3 , CeO_2 , Bi_2O_3)의 조성에 따라서 달라진다[1].

최근에는 마이크로미터 이하의 미세한 세라믹 및 금속 분말 그리고 박막을 USP(Ultrasonic Spray Pyrolysis) 방법으로 제조하는 기술이 개발되고 있다. 또한 USP 방법으로 새로운 구조를 가지는 복합체 분말의 제조 기술도 개발되고 있다 [2]. USP 공정은 분무 액적을 전구체(precursor)로 형성하여 열분해 반응으로 구형 분말을 제조할 수 있는 기술이다 [3].

본 연구에서는 고성능 SOFC용 멤브레인 재료를 합성하기 위하여 초음파 분무 열분해법(Ultrasonic spray pyrolysis method, USP)을 이용하였다. ScSZ계 멤브레인 재료를 합성하는 경우에는 MnO_2 , TiO_2 혹은 NiO 등을 소량 첨가하여 합성 재료의 상변태를 억제하여 재료의 온도 변화에 따른 상안정성을 확보하고자 하였다.

2. 실험 방법

ScMOSZ($(\text{ZrO}_2)_{0.9-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{MO})_x$, MO= MnO_2 , TiO_2 , NiO , $x=0-0.01$)분말은 USP 방법으로 합성하였다. 분말 합성에는 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{HNO}_3$ (GCM, Korea), $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (GCM, Korea), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich Co.), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich Co.), TiCl_4 (Junsei, Japan), ethylene glycol(EG) 등을 사용하였다.

금속 질산염 용액은 각 시편의 조성에 알맞게 칭량하여 증류수에 녹여

0.1mol% 수용액을 제조하였다. 이때 질산염과 EG의 농도 비율은 1 : 1로 하였다. 제조된 용액은 1.7MHz 초음파 분무기를 사용하여 분무하였으며, 공기를 20l/min로 공급하여 분무된 액적이 수직 튜브로(직경 50 mm, 길이 1 m)를 통과하도록 하였다. 분말 포집은 포집망을 사용하였고 포집망에 잔류한 수분 제거를 위해 hot-plate를 사용하여 포집부를 120°C로 유지하였다.

합성된 전구체는 TG/DSC (Netzsch Model STA 409PC), X-ray 회절분석기 (XRD, RINT 2000, Rigaku Co.), SEM/EDS (Philips SEM 535M) 그리고 레이저 입도분석기(Model: ELS-8000, Otsuka Electronics Co. Ltd., Japan)를 사용하여 분말특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

USP 방법으로 합성된 분말들의 열분해 온도를 결정하기 위하여 TG/DSC를 이용하여 열분석을 하였다. Fig.1은 합성된 분말 (a) ScMnSZ((ZrO₂)_{0.89}(Sc₂O₃)_{0.1}(MnO₂)_{0.01})와 (b) ScTiSZ((ZrO₂)_{0.89}(Sc₂O₃)_{0.1}(TiO₂)_{0.01}) 그리고 (c) ScTiSZ((ZrO₂)_{0.89}(Sc₂O₃)_{0.1}(NiO)_{0.01})의 TG/DSC 곡선을 나타낸 것이다. 온도증가에 따른 탈수 및 잔류 질산염의 유기분해 등으로 중량감소가 관찰되었다. 이는 수직튜브로의 열분해온도인 750°C 구간이 짧아 완전히 열분해 되지 않은 결과이며, 제조된 전구체는 추후 750°C에서 열처리하였다.

Fig.2는 USP 방법으로 750°C에서 합성한 ScMnSZ ((ZrO₂)_{0.89}(Sc₂O₃)_{0.1}(MnO₂)_{0.01})의 분말(a)과 분쇄한 분말(b)의 SEM사진을 나타낸 것이다. 합성한 분말(a)의 관찰결과 입자크기가1-0.5μm정도인 구형의 입자가 형성되었다. 합성한 분말의 입자크기를 작게 하기 위해, high-energy mill을 사용하여 분쇄한 결과 분쇄된 분말(b)의 평균 입경은 0.19μm이었다. USP 방법으로 제조한 다른 분말들 또한 이와 유사한 경향성을 나타내었다.

Fig. 3은 USP 방법으로 합성한 분말과 이를 여러 온도에서 열처리한 시편 (a) 10ScSZ((ZrO₂)_{0.9}(Sc₂O₃)_{0.1})과 1400°C에서 열처리한 시편 (b) ScMOSZ ((ZrO₂)_{0.9-x}(Sc₂O₃)_{0.1}(MO)_x, MO=MnO₂, TiO₂, NiO, x=0-0.01)의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. Fig. 3-(a)에서 알 수 있는 바와 같이 합성한 분말과 750°C에서 열처리한 분말은 입방정(cubic) 상이 나타났으나 1400°C에서 5시간 소결한 샘플에서는 입방정(cubic)과 능면정(rhombohedral)상이 동시에 나타났다. 이것은 결정들이 저온에서는 결정화가 완전히 진행되지 않거나, 저온에서는 cubic상이 안정한 상평형 영역에 속하지 않지만 고온에서는 능면정 상이 안정한 상평형 영역에 속하여 능면정 상으로 결정화되는 것이 원인이 되는 것으로 여겨진다.

Fig.3-(b)를 보면 알 수 있듯이 10ScSZ에 MnO₂, TiO₂, NiO이 소량(1mol%) 첨가되면 상온에서도 입방정(cubic)상이 나타남을 알 수 있다. 이것으로 보아

MnO₂, TiO₂, NiO 이 입방정(cubic)-능면정(rhombohedral) 상전이를 억제하는 역할을 한다는 것을 알 수 있었다. Sc₂O₃가 첨가된 ZrO₂는 그 첨가량에 따라서 결정구조가 달라지는데, 800°C 이하 저온에서는 첨가량이 증가할수록 단사정(monoclinic)에서 정방정(tetragonal), 입방정(cubic), 능면정(rhombohedral)의 순으로 상전이가 일어난다[4]. ZrO₂ 결정 구조에서 Sc₂O₃ 첨가량이 8~10mol%가 되면 입방정(cubic)을 나타낸다. Sc₂O₃가 10mol% 첨가된 ScSZ의 경우 입방정(cubic)상 또는 입방정(cubic)과 능면정(rhombohedral)의 혼합상이 나타나는데, 이는 합성방법이나 소결조건에 따라서 차이가 나타나는 것으로 추측된다.

4. 결론

USP(Ultrasonic Spray Pyrolysis) 방법으로 제조된 분말은 입자의 표면이 매끄럽고 구형을 나타내었다. 제조된 분말은 750°C에서 열처리 한 후 high-energy mill을 사용하여 분쇄한 분말은 0.19 μ m의 균일한 크기를 나타내었다. 제조된 10ScSZ((ZrO₂)_{0.9}(Sc₂O₃)_{0.1})는 입방정(cubic)과 능면정(rhombohedral)의 혼합상이 관찰 되었으며, 여기에 MnO₂, TiO₂, NiO이 소량(1mol%) 첨가된 샘플에서는 모두 입방정(cubic)상을 나타내었다. 이 실험 결과로 10ScSZ에서 MnO₂, TiO₂, NiO가 10ScSZ의 입방정(cubic)-능면정(rhombohedral) 상전이를 억제한다는 것을 알 수 있었다. 또한 이러한 산화물들이 첨가됨으로써 상온에서 입방정(cubic)상으로 안정화됨을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Y. Arachi, T. Asai, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Imanishi, K. Kawate and C. Tamakoshi, in Proc.6th Int'l Symp. On *Solid Oxide Fuel Cells(SOFC VI)*, edited by S.C. Singhal and Dokiya, (The Electrochem. Soc. Inc., NJ, 1999), p. 179.
2. E. Djurado and E. Meunier, *J. Solid State Chemistry*, **141**, 191 (1998).
3. Y. Kano and T. Suzuki. *J. Mater. Sci*, **23**, 3067 (1988).
4. R. Chiba, F. Yoshimura, J. Yamaki, T. Ishii, T. Yonezawa and K. Endou, *Solid State Ionics*, **104**, 259-266 (1997).

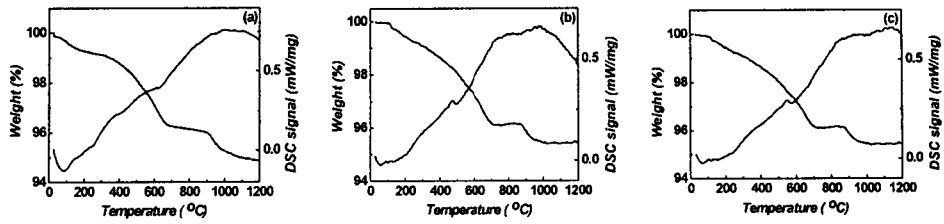


Fig. 1. USP 방법으로 750°C에서 합성한 (a)ScMnSZ와 (b)ScTiSZ, (c)ScNiSZ 분말의 TG/DSC 분석 곡선.

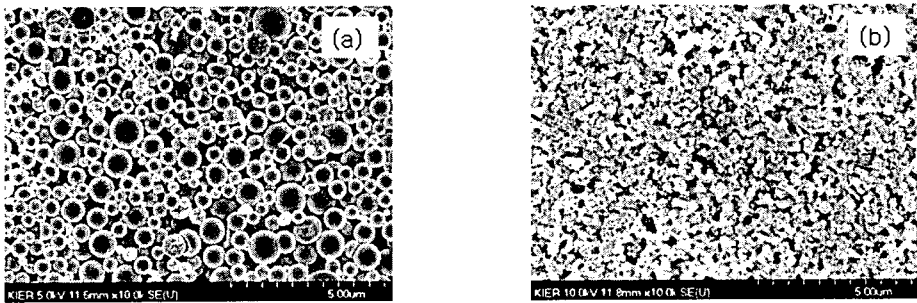


Fig. 2. USP 방법으로 합성한 ScMnSZ((ZrO₂)_{0.89}(Sc₂O₃)_{0.1}(MnO₂)_{0.01})의 분말(a)과 분쇄한 분말(b)의 SEM사진

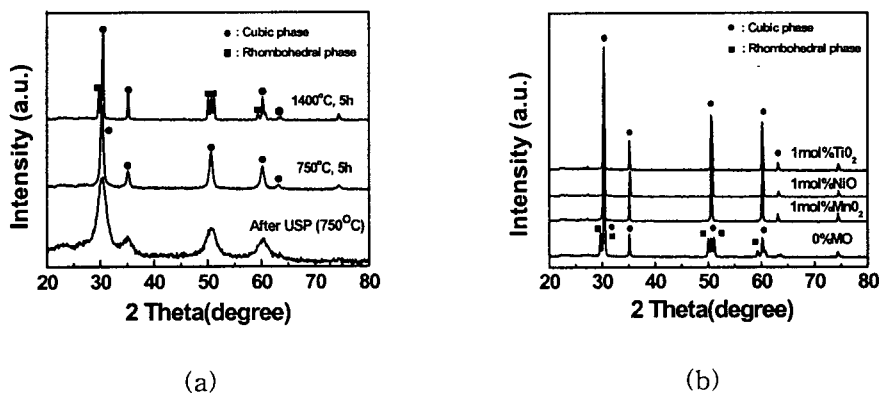


Fig. 3. USP 방법으로 합성하여 각각의 온도에서 열처리한 시편 10ScSZ ((ZrO₂)_{0.9}(Sc₂O₃)_{0.1}) (a)과 1400°C에서 열처리한 시편 ScMOSZ ((ZrO₂)_{0.9-x}(Sc₂O₃)_{0.1}(MO)_x, MO=MnO₂, TiO₂, NiO, x=0-0.01) (b)의 XRD 패턴.