

콜로이드 계면화학을 이용한 저온형 고체전해질용 CeO₂계 복합 산화물의 소결체 제조

황용신 · 최성철
한양대학교 세라믹공학과
(2000년 5월 24일 접수)

The Preparation for Sintered Body of CeO₂ Based Complex Oxide in Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells Using Colloidal Surface Chemistry

Yong-Sin Hwang and Sung-Churl Choi

Dept. of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul, 133-791 Korea

(Received May 24, 2000)

초 록

본 연구에서는 수계 시스템에서 콜로이드 계면화학을 이용하여 고체 전해질용 CeO₂계 산화물의 분산 안정성을 조사하였고, CeO₂-Gd₂O₃ 고체 전해질을 슬립 캐스팅으로 제조하여 성형체의 밀도, 기공률, 소결체의 상 분석과 미세구조를 관찰하였다. 슬립 캐스팅에 적합한 분산 안정성을 가진 슬러리 제조를 위해 ESA(electrokinetic sonic amplitude)를 이용하여 슬러리의 수소이온농도 변화에 따른 각각의 입자의 분산 안정성을 조사하였다. 양이온, 음이온 분산제를 각각 0.5 wt% 첨가했을 때 입자의 이동도가 향상되었으나, 희토류 도펀트의 영향으로 pH가 6.0 이하로는 이동하지 않았다. CeO₂-Y₂O₃계와 CeO₂-Sm₂O₃에서도 같은 현상을 나타내었으며, 이로부터 희토류 도펀트인 Gd₂O₃, Y₂O₃, Sm₂O₃는 수계에서 수소이온농도 변화에 따른 입자의 거동이 전반적으로 비슷할 뿐만 아니라, pH 6.0~6.5의 범위에서 해리가 일어남을 알 수 있었다. CeO₂-Gd₂O₃계에서 음이온 분산제(D-3019)를 0.5 wt% 첨가하고, pH를 9.5로 고정하였을 때, 성형체의 밀도는 최고 4.07 g/cm³를 나타내었다. 소결체의 상대 밀도는 95.2 %를 나타내었으며, 상 분석 결과 Gd₂O₃의 상이 나타나지 않는 안정한 고용체를 형성함을 알 수 있었다.

ABSTRACT

In this study, the dispersion stability of CeO₂ based complex oxide was studied, and density, porosity, and microstructure of green body were investigated using colloid surface chemistry to manufacture the Gd₂O₃ doped CeO₂ solid electrolyte in an aqueous system. To prepare the stable slurry for slip casting, the dispersion stability was examined as a function of pH using ESA(electrokinetic sonic amplitude) analysis. The dynamic mobility of particles was enhanced when anionic and cationic dispersant were added the amount of 0.5 wt% respectively, but pH value in slurries didn't move to below 6.0 because of the influence of dopants. This phenomenon also appeared in the CeO₂-Y₂O₃ and CeO₂-Sm₂O₃ systems, so it could be inferred that rare earth dopants such as Gd₂O₃, Sm₂O₃ and Y₂O₃ not only have the similar motion with changing pH in an aqueous system but also can be dissolved in the range of pH 6.0~6.5. In CeO₂-Gd₂O₃ system, when the anionic dispersant was added the amount of 0.5 wt% and pH value in slurries was fixed at 9.5, the green body density was 4.07 g/cm³, and the relative density of sintered body was 95.2 %. It could be inferred from XRD analysis that Gd³⁺ substituted into Ce⁴⁺ site because there was no free Gd₂O₃ peak.

Key words : SOFC, CeO₂ electrolyte, ESA, Dynamic mobility

1. 서 론

연료전지(fuel cell)를 전해질에 따라 분류하면 알칼리 연료전지(alkaline fuel cell, AFC로 약함), 인산 연료전지(phosphoric acid fuel cell, PAFC로 약함), 용융 탄산염 연료전지(molten carbonate fuel cell, MCFC로 약함), 그리고 고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell, SOFC로 약함)로 분류할 수 있다. 고체산화물 연료전지는 다른 연료전지에 비해 경제적이고 전해질 재료로서 액체를 사용하지 않는 장점을 지니고있으며, 현재 10⁴~10⁵ 시간의 작동 수명을 내

기 위한 많은 연구가 진행되고 있다.¹⁾ 지금까지 알려진 SOFC용 고체 전해질은 크게 ZrO₂계와 CeO₂계가 있으며, 저온형인 CeO₂계는 저온에서 높은 이온 전도도를 나타내기 때문에 실제 상용화를 위한 전해질 재료로 기대되고 있다. 그러나, CeO₂계는 자기 확산계수가 낮은 난소결성 재료로서, 1800~1900°C에서 재소결을 하더라도 이론밀도의 90% 이상을 얻기 힘들며, 첨가되는 3가 양이온의 크기가 클수록 소결체의 밀도가 낮은 것으로 알려져 있다.²⁾

지금까지 고체 전해질에 대한 연구는 전기 화학적, 열적 특성, 그리고 미세구조의 최적화에 치중되어 왔었으며, 고체

전해질 구성 성분에 대한 공정기술과 기계적인 특성에 대해서는 미미한 편이었다.¹⁾ 따라서, 출발 원료와 도펀트의 고용성 향상과 소결 특성 제어에 대한 연구가 필요한 것으로 지적되고 있다. 이를 위해서 공정 첨가제와 세라믹스 입자간의 상호작용에 대한 연구가 필요하며, 공정 첨가제의 조절을 통한 CeO_2 와 이온을 전도시키는 산소 공극을 형성시키기 위해 첨가되는 희토류 입자간의 응력을 효과적으로 제어하여 성형공정에 필요한 분산 안정도를 확보하는 것이 중요하다. 그리고, 소결 공정에서 발생하는 다양한 공정 결함을 초기 공정단계인 출발 물질의 분산 및 성형체의 미세구조를 제어하고, 환경 문제를 유발하는 비수계 시스템에서 수계 시스템으로의 전환을 고려하여야 한다.

본 연구에서는 출발 원료에 대한 제어가 아닌 입자의 계면 화학을 이용하여 최적의 미세구조를 달성하기 위해, 수계 시스템에서 도펀트(Gd_2O_3 , Sm_2O_3 및 Y_2O_3) 첨가 전후에 따른 CeO_2 의 계면 화학적인 변화를 조사하여 입자간의 응력 제어를 통한 분산 안정성을 가진 고체 전해질용 CeO_2 시스템에 대하여 조사하였다. 그리고 CeO_2 - Gd_2O_3 계의 분산 안정조건을 찾아 소결체를 제조하였고 이를 일축 가압으로 제조한 것과 고용체의 상 및 미세구조를 비교함으로써, 초기 공정에서 분산 안정성이 소결체의 고용 안정성과 미세구조에 미치는 영향을 분석하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 cerium oxide(CeO_2 , AMR, Canada)는 평균 입경 $4 \mu\text{m}$ 를 사용하였으며, 순도는 99.9%이었다. CeO_2 계 산화물의 양이온 도펀트로서 gadolinium oxide(Gd_2O_3 , 99.99%, RHONE-POULENC), samarium oxide(Sm_2O_3 , 99.99%, RHONE-POULENC)와 Yttrium Oxide(Y_2O_3 , 99.99%, RHONE-POULENC)를 선택하였다. 분산제로서 Betz1190 (5 wt% diluted solution, dimethylamine-epichlorohydrin copolymer, Trevoise Co. U.S.A.)와 D3019(5 wt% diluted solution, ammonium salt, Rhom and Haas Co., Philadelphia, U.S.A.)를 사용하였으며, Betz1190은 양이온 분산제이고 D-3019는 음이온 분산제이다. 용매로는 탈 이온 초정수를, 결합제로는 PVA(Aldrich Chemical Company Inc., U.S.A.), 그리고 가소제로는 PEG(Shinyo Pure Chemicals Co., Ltd, Japan)를 사용하였다.

본 실험의 대략적인 공정은 Fig. 1과 같다. 출발원료인 CeO_2 (80 mol%)와 3가 양이온(20 mol%)을 원하는 몰비로 칭량하여 분산제를 첨가하고 12시간 동안 볼 밀링을 행한 후 결합제와 가소제를 첨가하였다. 기존 문헌에는 CeO_2 에 3가 양이온을(Sm^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+}) 20 mol% 첨가 시 가장 높은 이온 전도도를 나타내고, 20 mol% 이상이 첨가되게 되면 이온 확산에 필요한 활성화 에너지가 증가하여 이온 전도도가 감소하는 것으로 알려져 있다.^{3,4)} 따라서, 이 비

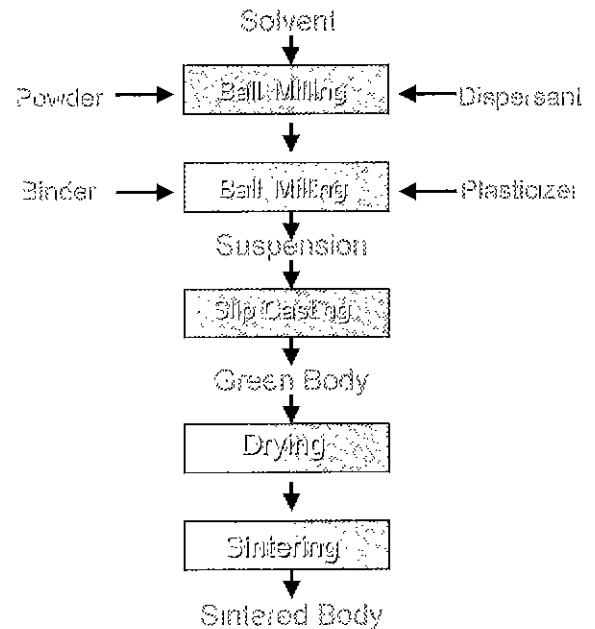


Fig. 1. Schematic of the preparation of the GDC electrolyte by aqueous slip casting.

율에서 CeO_2 계 산화물의 표면 특성을 관찰하고, 분산 안정성에 따른 고용상의 안정성과 미세구조를 분석하고자 하였다.

분산제의 종류와 수소이온 농도에 따른 슬러리의 분산 안정성을 평가하기 위해서 electrokinetic sonic amplitude(ESA-8000, Matec Applied Science, MA, U.S.A.)를 사용하여 입자의 dynamic mobility를 측정하였으며, 입자의 계면전위 분석(ESA) 결과를 토대로 슬립 캐스팅에 적합한 분산 안정성을 가진 조건을 결정하였다. 또한 양이온 및 음이온 분산제를 사용하여 각각의 최적 분산조건에서 슬러리를 제조하였다. 슬러리의 유동특성은 점도계(Haake RS75, Rheo-stress, Germany)를 사용하여 측정하였으며, 슬러리의 수소이온농도는 1.0 N NH_4OH 와 HNO_3 용액으로 조절하였다. 그리고 CeO_2 - Gd_2O_3 계가 CeO_2 - Sm_2O_3 와 CeO_2 - Y_2O_3 에 비해서 산소 이온의 확산계수가 높고⁵⁾ 예비 실험으로 일축 가압법에 의해 제조하였을 때 높은 상대밀도와 기계적 강도를 나타내었기 때문에, CeO_2 - Gd_2O_3 의 분산 안정조건에서 슬러리를 제조하였으며, 캐스팅하여 2일 동안 보관하였고, 이후 탈형하여 음지에서 건조를 시켰다. Table 1에는 CeO_2 - Gd_2O_3 계에서 분산제의 종류와 고형분량에 따른 성형밀도의 변화를 관찰하기 위해 사용된 고형분량, 분산제의 종류와 양과 수소이온농도에 대하여 나타내었다. GDC1(gadolinia doped ceria)은 양이온 분산제(Betz1190)와 슬러리의 pH를 7.4로 조절하여 제조한 성형체이며, GDC 2, 3, 4, 5는 음이온 분산제(D-3019)를 이용하여 pH 9.5의 조건에서 고형분량을 각각 달리하여 제조한 성형체이다. 제조된 성형체의 기공 크기 및 분포는 porosimeter(Autoscan-25, 60, Quan-

Table 1. Slip Conditions According to Dispersant, pH and Solid Loading

Condition Green body	Solid loading (vol%)	Dispersant (wt%)	pH
GDC1	20	Betz1190 : 0.5 wt%	7.4
GDC2	18	D-3019 : 0.5 wt%	9.5
GDC3	20	D-3019 : 0.5 wt%	9.5
GDC4	24	D-3019 : 0.5 wt%	9.5
GDC5	26	D-3019 : 0.5 wt%	9.5

tachrome Corp., U.S.A)를 이용하여 분석하였다. 성형체의 밀도는 성형체의 기하학적인 부피와 질량으로부터 구하였으며 이를 1600°C에서 4시간 동안 소결하였다. 소결체의 밀도는 ASTM C-1120법에 의해 겉보기 밀도를 측정하였다. 상분석은 X-ray diffractometer(D-Max 2C, Rigaku, Japan)를 이용하여 30 KV, 40 mA의 조건에서 Cu K α target을 사용하였고, 2 θ 의 측정간격은 10~80°, 주사속도는 3°/min으로 하였다. 시편의 미세구조는 다이아몬드 페이스트로 0.251 μ m까지 연마한 후, 시편을 1500°C에서 10분 동안 thermal etching을 한 다음 광학 현미경 및 SEM(Hitachi, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 그리고 고용상의 안정성과 미세구조를 비교하기 위해 일축 가압법에 의해 소결체를 제조하였는데, 유기 용매로 IPA(isopropyl alcohol)를 사용하였으며 음이온 분산제로 Darvan-C(ammonium polymethacrylate, R. T. Vanderbilt, U.S.A.)를 첨가하였다. 이를 24시간동안 볼 밀링을 행한 후, 체가름법으로 미세 분말화하여 하루동안 건조시켰다. 이를 일축가압 한 후, 22,000 psi의 압력에서 냉간 정수압 성형(CIP)으로 성형체를 제조하였다. 그리고 이 성형체를 동일한 조건에서 소결을 한 후 고용상과 미세구조를 분석, 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2은 SEM으로 관찰한 CeO₂의 형상 및 크기를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 cerium oxide는 막대형과 판형이 섞인 비구형 형상이었다. 그리고 볼 밀링 시간에 따른 입자의 형상 변화는 관찰되지 않았다. CeO₂의 입도 분포는 laser scattering법에 의해 측정된 결과, Fig. 3에서 나타난 결과와 같이 0.1~10.0 m의 넓은 범위에 걸쳐 분포됨을 알 수 있었다. 양이온 도펀트로 사용한 Gd₂O₃의 평균 입경은 1.94 m이었고, Sm₂O₃은 1.86 m이었다.

3.1. 수계 시스템에서 CeO₂계 복합 산화물의 표면 특성 변화

Fig. 4는 주된 출발 원료인 CeO₂의 dynamic mobility 변화를 ESA를 이용하여 조사한 결과이다. ESA는 입자와 용매사이에 밀도의 차이가 존재할 때 고주파의 전기장을 가

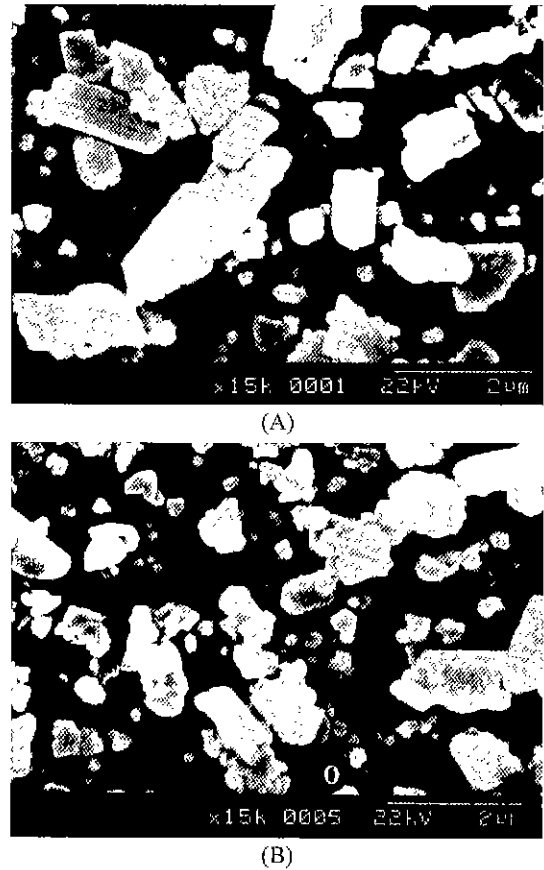


Fig. 2. Scanning electron micrographs of starting materials; (A) as-received CeO₂, and (B) CeO₂ after 3 days ball milling.

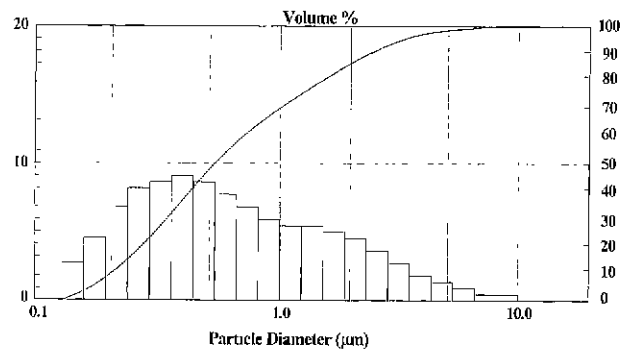


Fig. 3. Particle size distribution of CeO₂ measured by laser scattering method.

해주면 입자는 전기 영동학적으로 이동하면서 서로 다른 음파로 응답한다는 원리를 이용한 것으로 상당히 묽은 용액에서만 측정이 가능한 microelectrophoresis와 electrophoretic light scattering법에 의한 측정의 한계를 보완한 것이다. 이때 가해진 전기장의 크기를 E라고 하고 입자의 이동 속도를 V라고 하면 구형 입자의 dynamic mobility(μ)는 다음과 같이 정의될 수 있다.⁶⁾

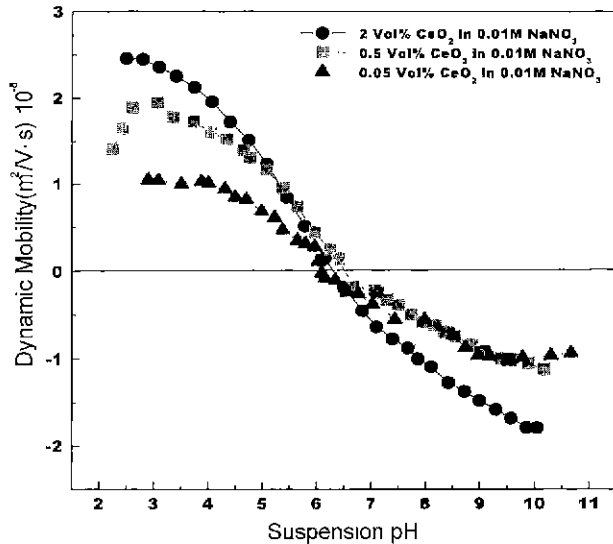


Fig. 4. The dynamic mobility change of particles as a function of suspension pH for CeO₂.

$$V = \mu E$$

그리고 입자의 dynamic mobility는 가해진 전기장에 독립적이기 때문에 단위 전기장에서 dynamic mobility는 곧 입자의 이동 속도라고 할 수 있으며, 입자와 용매에만 의존한다고 할 수 있다. 또한 제타전위(ζ)가 낮을 경우에 dynamic mobility와 제타전위는 다음과 같은 관계를 가지고 있다.⁶⁾

$$|\mu| = \frac{4\pi \epsilon}{3} |\zeta| |G|$$

이때 ϵ 은 슬러리에서의 permittivity이며 G 는 전기적 이중층의 두께와 입자의 반지름의 관계로부터 나오는 값이다.

CeO₂ 계면은 pH 6.2에서 등전점을 나타내어 기존의 결과⁷⁾와 일치함을 알 수 있었으며, 염기로 갈수록 분산매체 속의 OH⁻ 이온의 흡착에 의해 음전하를 띄었고, 산성 영역으로 갈수록 H⁺ 이온의 흡착으로 양전하를 나타내었다. 그리고, 고형분량을 0.5와 0.05 vol%로 변화를 주었으나, 전반적인 입자의 거동과 등전점(IEP, isoelectric point)에는 변화가 관찰되지 않았다.

Fig. 5는 희토류 도펀트인 Gd₂O₃, Sm₂O₃와 Y₂O₃의 전기적 거동을 나타낸 것이다. 여기에서 슬러리의 고형분량은 ESA법으로 입자의 이동도를 분석할 때, 최적 조건으로 알려진 2 vol%로 고정하였다. 분산제가 슬러리의 전기적 거동에 미치는 영향을 조사하기 위하여 양이온과 음이온 분산제인 Betz1190과 D-3019를 각각 0.1 wt%와 0.5 wt%를 첨가하였다. 일반적으로, 분산제의 역할은 입자들의 응집을 억제함으로써 입자들의 분산 안정성을 향상시키며, 슬러리를 캐스팅하는 동안 편석을 방지하여 요변성을 주는 것이다.^{8,9)} 이때, 슬러리의 유동성을 전 범위에서 향상시킬 필요는 없

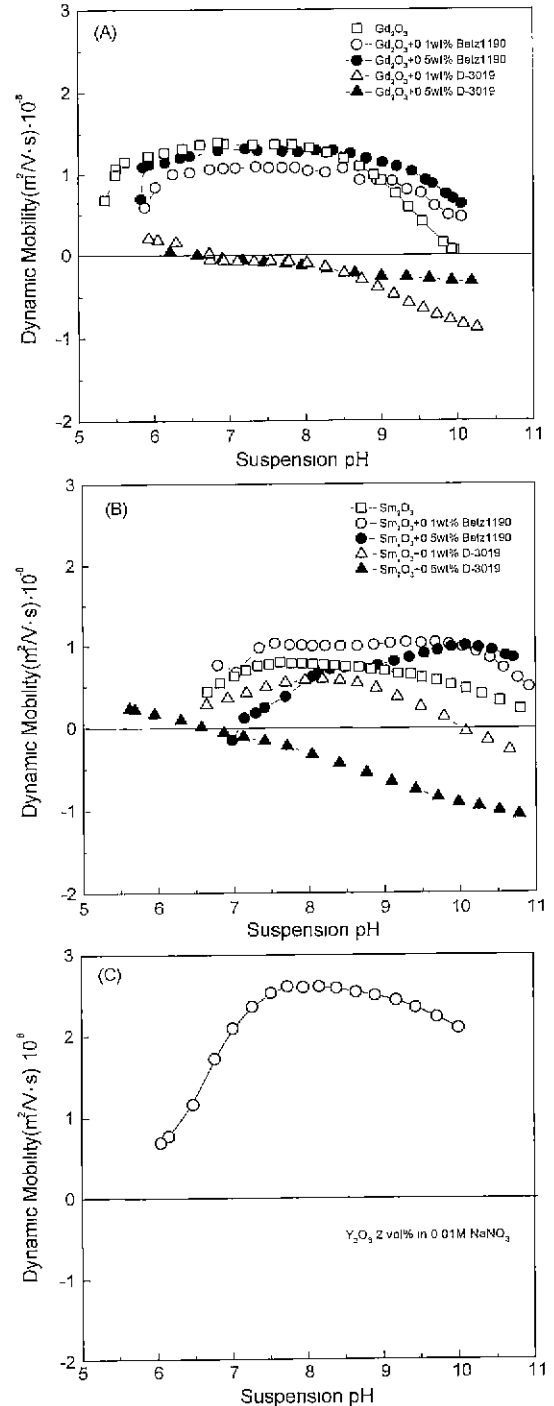


Fig. 5. The dynamic mobility change of particles as a function of suspension pH for various rare earth; (A) Gd₂O₃, (B) Sm₂O₃, and (C) Y₂O₃ system.

기 때문에 pH와 분산제의 양을 조절하는 것만으로 분산 안정성을 이루고자 하였다. Gd₂O₃의 경우, 분산제를 첨가하지 않았을 때에는 전반적으로 pH 6.5~10.0까지 양 전하를 띄었으며, pH 7.0에서 입자들의 이동도가 가장 큰 것으로 나타났다.(Fig. 5A 참조) 그러나, 염기성 영역에서만 양이온

분산제가 입자의 분산 안정성에 영향을 주었다. Sm₂O₃ 경우(Fig. 5B)는 pH 7.0~10.0 범위에서 양이온 분산제를 0.1 wt% , 음이온 분산제를 0.5 wt% 첨가하였을 때 높은 이동도를 나타내어 분산 안정성에 효과가 있음을 알 수 있었으나, 양이온 분산제를 0.5 wt% 첨가하였을때에는 오히려 입자의 이동도가 감소하였는데 이는 분산제의 과량 첨가로 인해 depletion agglomeration이 발생한 것으로 생각된다.¹⁰⁾ 그리고 수계분산매체에 분산된 Gd₂O₃, Sm₂O₃ 뿐만 아니라 같은 희토류 계열인 Y₂O₃ 역시(Fig. 5C) pH 6.5에서 더 이상 산성 영역으로의 pH 이동은 없었는데, 이는 수계 매체에서 이들 희토류 원소들이 해리가 되었기 때문으로 추정된다. 기존의 연구에서는 수계에서 Y₂O₃,^{8,11-13)} H₃PO₄와 HBr에서 희토류 orthoferites(RFeO₃, R=Yb, Y, Sm)와 cubic 희토류가 해리 된다¹⁴⁾고 보고되었으며, 특히 산성 영역에서 해리된 Y³⁺ 이온은 용액 내에서 이중층의 반발 범위를 감소시켜 슬러리의 응집을 유발하는 반대이온(counter ion)으로 작용한다고 알려져 있다.¹³⁾

CeO₂에 희토류를 20 mol% 첨가한 화합물의 슬러리에서 고형분량을 2 vol%로 고정한 후 입자들의 전기적 거동을 거동을 조사하기 위해 수계 시스템의 pH 변화에 따른 입자의 이동도를 관찰하여 Fig. 6과 같은 결과를 얻었다. 순수한 CeO₂-Gd₂O₃ 입자들의 계면은 pH 10.2에서 등전점을 가지며, pH 6.5까지 양 전하를 띄고 있었다.(Fig. 6A 참조) 양이온 분산제인 Betz1190를 0.1 wt% 첨가한 경우 첨가제가 입자의 표면에 충분히 흡착되지 못하여 입자의 이동도에는 크게 차이가 없었고, 0.5 wt%를 첨가하였을 때 pH 7.0~7.5에서 가장 높은 입자의 이동도를 나타내었다. 음이온 분산제인 D-3019를 0.5 wt% 첨가한 경우, pH 6.5에서 등전점을 나타내었으며, 0.1 wt% 첨가할 때보다 입자의 이동도가 향상됨을 알 수 있었다. 여기서 주목해야 할 점은 CeO₂-Gd₂O₃ 이성분계 또한 pH 6.0 이하로는 내려가지 않았는데, 이것은 희토류인 Gd₂O₃가 pH 6.0 부근에서 해리가 되기 때문으로 생각된다. Fig. 6B는 CeO₂-Sm₂O₃의 입자의 이동도를 나타낸 것인데, pH 7.0~7.5에서 이동도가 가장 높았으나 분산제 첨가로 인한 이동도의 향상은 관찰되지 않았다. 그리고, pH 6.5에서 해리로 추정되는 현상을 CeO₂-Gd₂O₃ 경우와 마찬가지로 관찰할 수 있었다. Fig. 6C의 CeO₂-Y₂O₃는 양이온 분산제를 0.1 wt% 첨가하였을 때 입자의 이동도가 향상되었으며, 음이온 분산제는 0.5 wt% 첨가하였을 때에 pH 10.0 이상에서 효과가 있었고, pH는 5.0 이하로 내려가지 않았다.

Fig. 7은 Betz1190을 0.5 wt% 첨가하여 pH를 7.4와 10으로 한 후, 12시간의 숙성시켜 제조한 슬러리의 전단 속도에 따른 점도의 변화를 측정하는 것이다. Fig. 6에서는 입자의 dynamic mobility가 pH 10.0보다 pH 7.4가 높은 것으로 나타났는데 이러한 pH의 변화에 따른 입자의 이동도 변화는 점도 측정 결과와 일치를 하였다. 그러나, Fig. 6에서 나

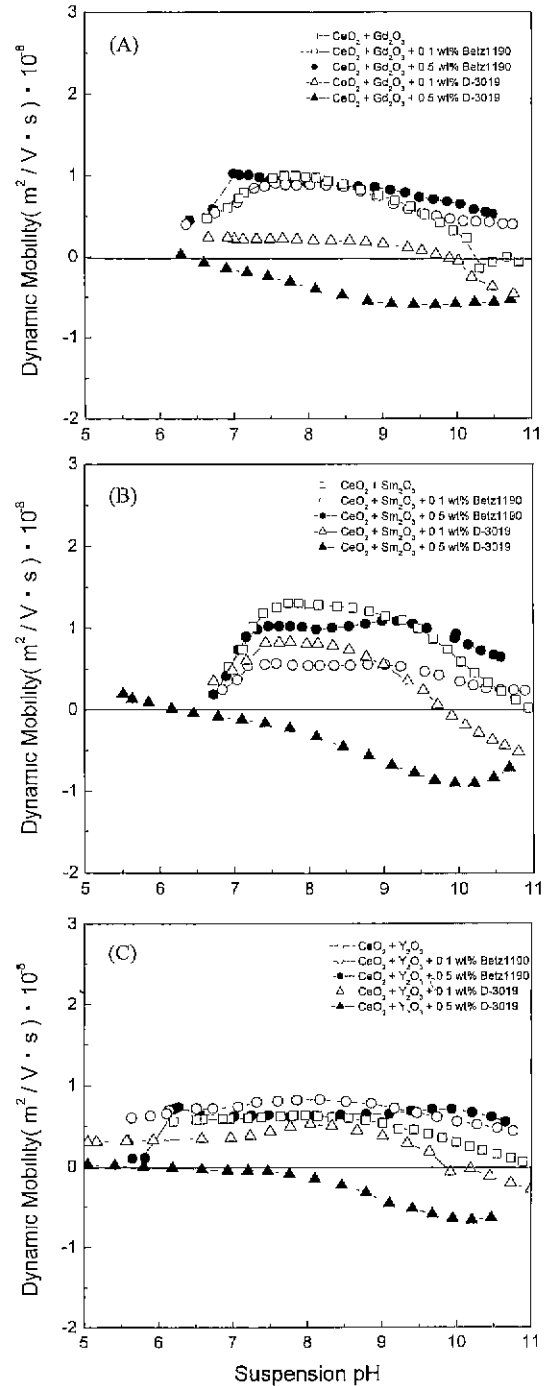


Fig. 6. The dynamic mobility change of particles as a function of suspension pH for various CeO₂ complex oxide; (A) CeO₂-Gd₂O₃, (B) CeO₂-Sm₂O₃ and (C) CeO₂-Y₂O₃ system.

타난 이동도의 차이에 비례하는 점도 변화는 나타나지 않았는데, 이는 숙성시간동안 수소 이온의 농도가 빠른 속도로 변화였고 이를 제어하지 못하였기 때문이다

3.2. 성형체와 소결체의 밀도 및 미세구조

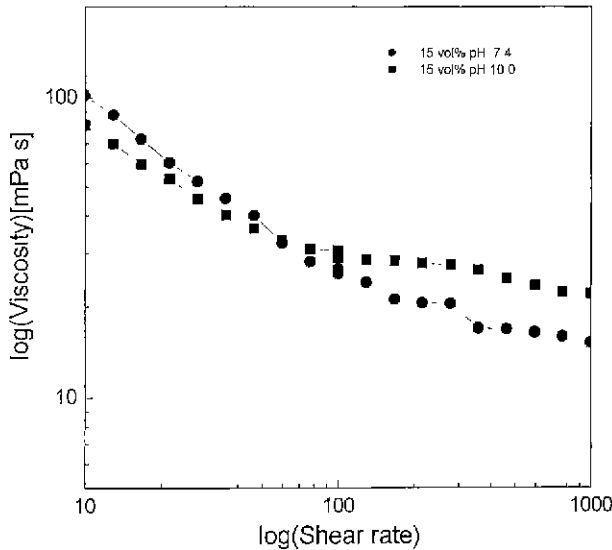


Fig. 7. Viscosity of GDC for different pH value titrated before aging.

Table 2에 분산제와 고형분량을 다르게 하여 제조한 성형체의 밀도를 나타내었다. 성형체의 밀도는 슬러리의 고형분량에 비례하였는데, 이는 고형분량이 낮을 때에는 슬러리의 유동성이 높아 캐스팅때 입자의 재배열과 편석이 발생하기 때문이다.¹⁵⁾ 고형분량을 24 vol%로 하였을 때에 4.07 g/cm³의 성형 밀도(이론밀도 7.25 g/cm³)를 나타내었으나, 고형분량이 26 vol%일 때에는 성형 밀도가 약간 감소하였는데, 이는 고형분량이 너무 높을 경우, 입자들이 너무 근접하여 전기적 이중층이 중첩되고 입자가 최적의 충전 위치를 찾기 전에 주변 입자와 부딪히게 되어 입자간의 충돌이 증가하여 입자 배열에 필요한 시간이 더욱 오래 걸리기 때문이다.¹⁶⁾ Fig. 8는 D-3019를 0.5 wt% 첨가하고 고형함량을 각각 24 vol%, 26 vol%로 하여 제조한 성형체의 기공 형상을 나타낸 것인데 고형함량이 24 vol%일 때가 26 vol%에 비해 전반적으로 기공의 크기가 감소함을 알 수 있었다. Betz1190을 첨가한 성형체의 경우 45% 이상의 성형밀도를 나타내지 못하였으며, 기공률 측정시 수은의 주입 압력(intrusion pressure)을 이기지 못하고 부스러졌다. 고형분량을 24 vol%로 하여 제조한 성형체를 1600°C 4시간동안 소결한 소결체의 경우 95.2%의 상대밀도를 나타내어 일축 가압에 의한 제조

Table 2. Solid Loading and Density of Green Body

Green body	Condition	solid loading (vol%)	green density (g/cm ³)
GDC1		20	3.22
GDC2		18	3.35
GDC3		20	3.77
GDC4		24	4.07
GDC5		26	3.99

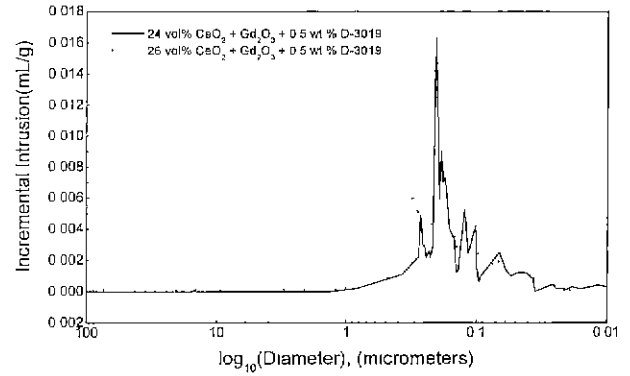


Fig. 8. Pore size distribution of green body manufactured by Gd₂O-CeO₂ added by D-3019 with different solid loading; solid line is 24 vol% Gd₂O-CeO₂ and dashed line is 26 vol% Gd₂O-CeO₂.

의 경우인 96.4%에 비해서 근소하게 낮았다. 이는 미세구조 분석결과에서 알 수 있듯이 입계에 존재하는 큰 기공에 의해 겔보기 비중이 낮게 측정되었기 때문으로 생각된다.

Fig. 9는 일축 가압에 의해 제조된 시편과 고용상태를 비교하기 위하여 XRD로 상분석을 한 것이다. 그림에서 일축 가압으로 제조한 것의 경우는 Gd₂O₃ peak가 존재하여 안정된 cubic fluorite 구조를 이루지 못한 것으로 생각이 되나,

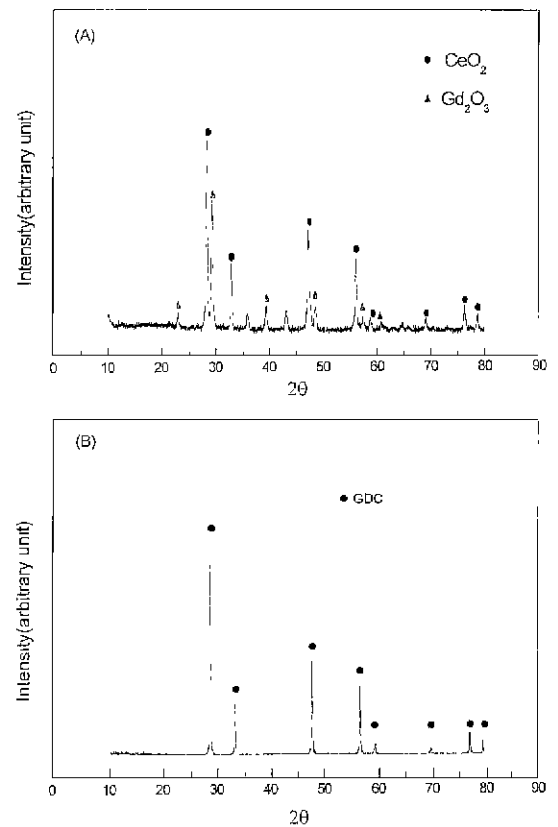


Fig. 9. X-ray diffraction pattern for GDC manufactured by (A) uniaxial press (B) aqueous slip casting.

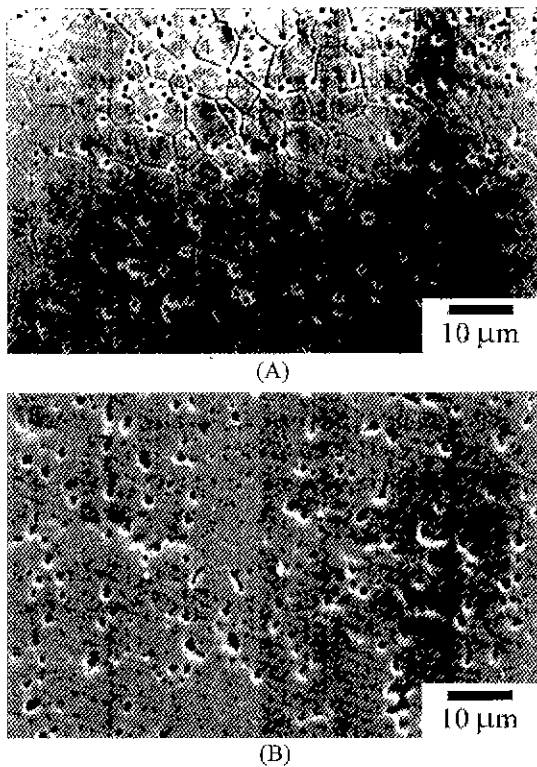


Fig. 10. The scanning electron micrographs image for GDC sintered at 1600°C for 4 hour manufactured by (A) uniaxial press and (B) aqueous slip casting.

상기의 방법으로 제조된 시편의 경우 Gd₂O₃의 peak가 전혀 존재하지 않는 것으로 보아 균일하게 치환된 안정한 고용상을 이루었다고 볼 수 있다.

Fig. 10은 1600°C, 4시간동안 소결한 소결체의 미세구조를 SEM으로 나타낸 것이다. 여기서 일축 가압으로 제조한 소결체의 경우(Fig. 10A 참조) 기공이 입계와 입내에 골고루 분포가 되어 있는데 반해, 분산제의 양과 pH를 조절하여 슬립캐스팅법으로 제조한 시편의 경우(Fig. 10B 참조)는 입내에 비해 입계에 큰 기공들이 존재하고있었다. Fig. 10A의 경우에는 입내에 기공이 많이 존재하는 것으로 보아 입자간의 응집이 심하게 발생한 곳에서 먼저 소결이 진행된 것으로 생각된다. Fig. 10B의 경우 입내에 비해 입계에 큰 기공이 존재하였는데 이는 출발 원료의 입도 분포가 넓어 성형체의 기공 분포를 완전히 제어하지 못하여 입자간 소결 속도에 차이가 발생하였고, 이로 인해 잔존 미세 기공이 수축되는 동안 큰 기공이 제거되지 못하였기 때문으로 판단된다.¹⁷⁾

4. 결 론

수계 시스템에서 CeO₂의 제면에 3가 양이온을 균일하게 도핑하여 안정된 상을 얻고, 소결 거동을 제어하고자 고체

전해질용 CeO₂계 복합 산화물의 pH와 분산제의 첨가에 따른 계면 특성을 조사하였으며, CeO₂-Gd₂O₃계를 슬립 캐스팅 한 후, 성형체의 기공률과 밀도, 소결체의 상분석, 그리고 미세구조를 관찰하였다. CeO₂계 복합 산화물은 슬립 캐스팅이 힘든 것으로 알려져 있었지만, 본 연구에서는 분산 안정성을 가진 슬러리를 제조하기 위해 회토류를 20 mol% 첨가하고 고형분량을 2 vol%로 한 후, 수계에서 수소이온 농도의 변화에 따른 입자의 이동도를 조사하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. CeO₂에 회토류를 20 mol% 첨가하였을 때, 전반적으로 pH 7.0~7.5에서 입자의 이동도가 최고를 나타내었으며, 분산제로 Betz1190을 첨가하였을 때 열기에서는 효과를 나타내었으나, 중성으로 이동함에 따라 효과를 나타내지 못하였다. D-3019를 첨가하였을 때에는 0.1 wt%보다 0.5 wt%를 첨가하였을 때 효과가 높았으며, pH 9.5~10.0에서 입자가 가장 높은 이동도를 나타내었다.

2. 도펀트인 Gd₂O₃, Y₂O₃, Sm₂O₃의 경우, 전반적인 입자의 거동이 비슷하였으며 공통적으로 pH 5.0~6.0 부근에서 해리가 일어난 것으로 생각된다.

3. D-3019를 0.5 wt% 첨가하여 제조한 성형체는 고형분량에 따라 성형체의 밀도와 기공의 범위에 약간의 차이가 있었고, 24 vol%에서 성형 밀도가 4.07 g/cm³를 나타내었다.

4. 1600°C에서 4 시간동안 소결한 소결체는 상 분석 결과 기존의 일축 가압에 의해 제조한 시편에 비해 매우 안정된 고용상을 나타내어 도펀트의 치환에 큰 효과가 있었다. 미세구조 분석 결과 기공이 입내에는 거의 존재하지 않았으나 입계에 상대적으로 큰 기공이 존재하였는데 이는 성형체에서 기공 분포를 완전히 제어하지 못하여 입자간의 소결 속도가 달랐기 때문으로 생각된다.

감사의 글

이 논문은 1998년도 한국학술진흥재단의 학술연구비(1998년 자유공모과제, 과제번호; 1998-017-E00184)에 의하여 지원되었으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. A. Selcuk and A. Atkinson, "Elastic Properties of Ceramic Oxides Used in Solid Oxide Fuel Cells(SOFC)," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **17**, 1523-1532 (1997).
2. S. J. Hong and A. V. Virkar, "Lattice Parameters and Densities of Rare-Earth Oxide Doped Ceria Electrolytes," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(2), 433-439 (1995).
3. R. T. Durstine, R. N. Blumenthal and T. F. Keuch, "Ionic Conductivity of Calcia, Ytria and Rare earth-Doped Cerium Dioxide," *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 264-269 (1979).
4. D. L. Maricle, T. E. Swarr and S. Karavolis, "Enhanced Ceria-a Low Temperature SOFC Electrolyte," *Solid State*

- Ionics*, **52**, 173-182 (1992).
5. M. Kamiya, E. Shimada, Y. Ikuma, M. Komatsu and H. Haneda, "Intrinsic and Extrinsic Oxygen Diffusion and Surface Exchange Reaction in Cerium Oxide," *J. Electrochem. Soc.*, **147**(3), 1222-1227 (2000).
 6. R. W. O'Brien, "Determination of Particle Size and Electric Charge," U.S. Patent 5,059,909 (1991).
 7. J. M. Steigerwald, S. P. Murarka and R. J. Gutmann, "Chemical Mechanical Planarization of the Microelectronic Materials," pp. 124-125, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1997.
 8. V. A. Hackley, U. Paik, B. H. Kim and S. G. Malghan, "Aqueous Processing of Sintered Reaction-Bonded Silicon Nitride: I, Dispersion Properties of Silicon Powder," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(7), 1781-1788 (1997).
 9. V. A. Hackley, "Colloidal Processing of Silicon Nitride Suspensions with Poly(acrylic acid) : I. Adsorption and Electrostatic Interaction," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(9), 2315-2323 (1997).
 10. 백운규, "Slip Casting." *요업재료의 과학과 기술*, **8**(3), 218-224 (1993).
 11. F. Y. Ho and W. C. J. Wei, "Dissolution of Yttrium Ions and Phase Transformation of 3Y-TZP Powder in Aqueous Solution," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(6), 1614-1616 (1999).
 12. H. Kleykamp, "Selection of Materials as Diluents for Burning of Plutonium Fuels in Nuclear Reactors." *J. Nuclear Mater.*, **275**, 1-11 (1999).
 13. J. C. Farinas, R. Moreno, J. Requena and J. S. Moya, "Acid Basic Stability of Y-TZP Ceramics." *Mater. Sci. Eng.*, **A109**, 97-99 (1989).
 14. E. Hartmann and E. Beregi, "Dissolution Forms of Rare-Earth Orthoferrites." *J. Crystal Growth*, **166**, 109-111 (1996).
 15. J. M. F. Ferreira and H. M. M. Diz, "Effect of Solid Loading on Slip-Casting of Silicon Carbide Slurries," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(8), 1993-2000 (1999).
 16. J. M. F. Ferreira, "Role of the Clogging Effect in the Slip Casting Process." *J. Euro. Ceram. Soc.*, **18**, 1161-1169 (1998).
 17. R. M. German, "Sintering Theory and Practice," pp. 155-161, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996.