

## 고에너지 볼밀링에 의해 제조된 $Gd_2O_3$ -doped $CeO_2$ 나노분말의 소결 거동에 관한 연구

류성수\* · 김형태

요업기술원 이천분원 구조세라믹부

### Sintering Behavior of Nano-sized $Gd_2O_3$ -doped $CeO_2$ Powder Prepared by A High Energy Ball Milling

Sung-Soo Ryu\* and Hyung-Tae Kim

Dept. of Engineering Ceramic, Korea Institute of Ceramic Engineering  
and Technology, Icheon 153-801, Korea

(Received June 5, 2008; Accepted July 31, 2008)

**Abstract**  $Gd_2O_3$ -doped  $CeO_2$ (GDC) solid solutions have been considered as a promising materials for electrolytes in intermediate-temperature solid oxide fuel cells. In this study, the nano-sized GDC powder with average particle size of 69nm was prepared by a high energy ball milling process and its sintering behavior was investigated. Heat-treatment at 1200°C of nano-sized GDC powder mixture led to GDC solid-solution. The enhanced densification over 96% of relative density was obtained after sintering at 1300°C for 2h. It was found that the sinterability of GDC powder could be significantly improved by the introduction of a high energy ball milling process.

**Keywords** : Ceria, High energy ball milling, Solid oxide fuel cell, Sintering, Nanocrystalline

### 1. 서 론

고체산화물 연료전지(SOFC, solid oxide fuel cell)는 700-1000°C에서 작동되기 때문에 개질장치와 귀금속 전극촉매가 필요 없으며, 천연가스, 석탄가스 등을 직접 사용할 수 있을 뿐만 아니라 연료전지가 운에 가장 효율이 높고,  $NO_x$  나  $CO_2$  같은 공해 배출 물질이 거의 없어 차세대 에너지 기술로 각광 받고 있다. SOFC의 실용화를 앞두고 작동온도를 800°C 이하로 저온화 시키는 방향으로 연구가 진행되면서 저온에서 우수한 성능을 갖는 재료기술 연구와 전지의 시스템을 개발하는 연구가 동시에 진행되고 있다. SOFC의 저온작동은 스택의 장기수명화 및 전체 시스템의 소재 선택을 폭넓게 하는 효과를 기대할 수 있으며, 경제적인 면에서도 많은 잇점을 지

닌다[1-3].

이러한 SOFC의 작동온도를 낮추는 방안으로는 ohmic 저항의 감소를 위해 두께를 줄여 박막의 형태로 제조하는 동시에 저온에서 높은 이온 전도도를 갖는 재료를 선정하는 것이 제안되고 있다. 800°C 이하의 저온에서 작동하는 저온형 SOFC의 전해질 재료로는  $Y_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$  등과 같은 희토류 원소가 일부 도핑(doping)된  $CeO_2$ 가 많은 주목을 받고 있으며, 특히 최근에는  $Gd_2O_3$ 가 도핑된  $CeO_2$ 인 GDC(gadolinia doped ceria) 분말을 적용하는 연구가 활발히 진행되고 있다[4-7]. GDC 재료는 800°C에서 기존의 YSZ보다 10 배 이상 높은 이온 전도도를 가지는 반면에 치밀화가 어려워 소결온도가 1600°C 이상이 되어야 하는 단점이 있다[8]. 그러나, 이러한 전해질은 연료극인 anode에서의 연료와 공기

\*Corresponding Author : [Tel : +82-31-645-1447; E-mail : ssryu@kicet.re.kr]

극인 cathode 에서의 산소가 직접 반응하지 않도록 치밀한 조직을 갖는 것이 필수적이다.

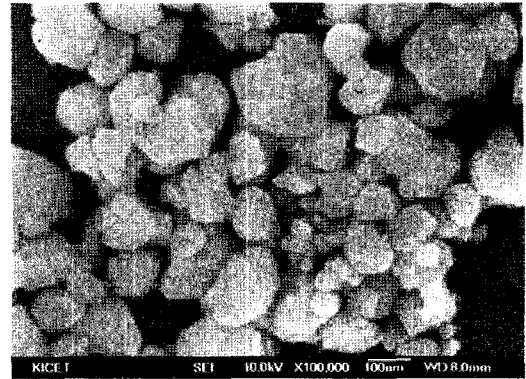
치밀화된 GDC 전해질을 제조하는 가장 일반적인 방법은 CeO<sub>2</sub>와 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 혼합하여 1300°C 부근에서 하소하여 GDC 분말을 합성한 후 1700°C의 매우 높은 온도범위에서 소결하는 공정을 거치게 된다[8]. 최근에는 co-precipitation 방법[9], sol-gel 법[10], 수열(hydro-thermal)법[11] 등의 습식공정을 통해 나노크기의 GDC 분말을 합성하고자 하는 연구가 많이 진행되고 있으며, 이를 이용하면 1400-1600°C 온도범위로 소결온도를 낮추는 효과를 얻을 수 있다. 그러나, 습식공정은 공정이 복잡하고 원료가 비싸 생산비용이 높다는 단점이 있다.

한편, 기계적 밀링 방법은 볼밀(ball mill), 롤러밀(roller mill), planetary mill 등을 이용하여 분말재료의 입자크기를 감소시키기 위한 가장 일반적인 방법으로[12] 최근에는 어트리션밀(attrition mill)[13]이나 비즈밀(beads mill)[14] 등을 통하여 비교적 저가로 나노결정(nanocrystalline) 및 나노입자(nanoparticle)를 갖는 분말을 저가로 대량 제조할 수 있는 공정이 개발되었으며, 이에 대한 연구 및 산업에서의 응용이 활발히 진행되고 있다. 그 중 비즈밀 공정은 어트리션밀이나 planetary mill과 달리 직경 1 mm 이하의 미세한 세라믹 비즈를 밀링매체로 하여 응집이 큰 입자들을 분산시키는 동시에 나노크기로 초미립화하는데 효과적인 방법으로 비즈크기가 작을 수록 더 큰 분산 및 분쇄효과를 얻을 수 있는 장점이 있다[14, 15].

따라서, 본 연구에서는 SOFC의 전해질로 사용되는 GDC를 제조함에 있어 GDC의 소결성 향상을 위해 비즈밀을 통한 고에너지 볼밀링 방법을 도입하여 나노크기의 GDC 분말을 얻고자 하였으며, 이렇게 얻어진 GDC 분말에 대한 소결거동을 조사하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 10 mol% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 도핑된 CeO<sub>2</sub> (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped CeO<sub>2</sub> 이하, GDC) 분말을 고에너지볼밀링 공정을 통해 합성하기 위해 7.2 m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 갖는 CeO<sub>2</sub> 분말(한화석유화학)과 0.2 m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 갖는 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(고순도화학, 일본) 출발분말로 사용하였으며, FE-SEM 형상을 그림 1에서 나타내었다. 그림 2는 원료분말의 입도분포 결과를 나타



(a)



(b)

Fig. 1. FE-SEM morphologies of (a) CeO<sub>2</sub> and (b) Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders used as a starting materials.

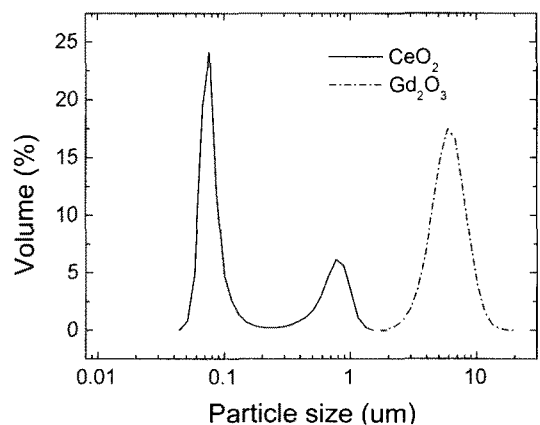


Fig. 2. Particle size distribution of starting materials.

낸 것이다. 그림에서 보여주는 바와 같이 CeO<sub>2</sub> 분말은 대부분이 100 nm 이하의 분포를 보이고 있지만, 1 µm 부근의 영역에서 일부의 큰 조대입자를 포함하

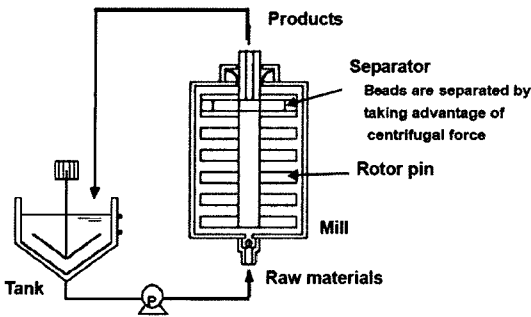


Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus for high energy ball milling process.

있듯이 1차입자의 크기는 100 nm 이하이나 응집이 되어 있는 상태로 이로 인해 입도분포분석결과에서는 평균입자크기(D50)가 약 254 nm 값을 가졌다. 한편,  $Gd_2O_3$ 는 5.8  $\mu m$ 의 평균입자크기를 보였다.

$CeO_2$  분말과  $Gd_2O_3$  분말을 균일한 혼합 및 입자 미세화를 위해 본 실험에서는 고에너지 볼밀링 공정을 선택하였으며, 그림 3은 본 실험에서의 고에너지 볼밀링 공정을 위해 적용한 비즈밀 장비(Ultra Apex Mill, UAM015, Kotobuky, Japan)의 개략도를 나타낸 것이다. 본 연구에서 사용된 비즈밀은 앞에서 언급한 바와 같이 습식에서 사용이 가능하고, 또한 최종 입자의 크기는 사용하는 밀링 미디어인 세라믹 비즈의 크기가 작을수록 더 미세한 분말을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 입자의 분산성도 높아진다. 따라서, 밀링미디어인 볼은 직경 0.2 mm 크기의 미세한 YSZ 비즈를 사용하였으며, 용기크기는 0.5 L, 용매는 증류수로 하여, 고형분의 함량을 20 wt%로 첨가하고, 과도한 응집을 막기 위해 poly acrylic acid 분산제를 분말대비 1.0 wt%를 첨가하였다. 회전속도는 3840 rpm로 하였으며, feeding rate을 200 ml/min.으로 하여 5회 반복 회전(5 pass)하여 최종 GDC 나노분말(GDC10-AM)을 제조하였다. 제조된 슬러리는 vat에서 건조하였다. 한편, 원료분말의 밀링방법에 따른 소결성 비교를 위해 Planetary mill을 이용하여 밀링을 통하여 GDC10-PM 공정 조건 GDC 분말(GDC10-PM)을 함께 제조하였다. 이 때, 밀링 공정은 직경 3 mm YSZ 볼을 분말과 장입량이 무게비 10:1가 되도록 하여 250 ml 용기에 넣은 후 수계에서 200 rpm의 회전속도로 20 시간동안 진행하였다. 이 후에서 별다른 언급이 없으면 GDC10 분말은 비즈밀로 제조된 GDC10-AM 분말

이다.

제조된 GDC 분말은 열처리온도에 따른 구조변화를 조사하기 위해 800°C에서 1400°C 온도범위에서 1 시간동안 열처리를 진행하였으며, 열처리된 분말의 결정구조는 X-선 회절법(XRD, D/max-2500VL/PC, Rigaku, Japan)을 사용하여 조사하였다. 이 때, 시편의 격자상수는 XRD 패턴으로부터 Rigaku사에서 제공하는 소프트웨어(Rietan-2000 program)를 이용한 Rietveld refinement 결과로 계산되었다. 분말의 수축 거동을 조사하기 위해 push-rod type dilatometer (L75, Linseis, Germany)를 사용하여 10°C/min의 승온속도로 1300°C까지 승온하였다. 수축률은 LVDT(linear variable differential transducer, 0.01 mm 이하의 sensitivity)에 의해 축방향으로 측정하였다. 정확한 수축률을 얻기 위해 최소한의 압력을 시편에 가했다.

GDC 분말의 소결은 300 MPa의 압력으로 양단 압축성형을 통해 직경 10 mm을 성형체를 1200-1500°C 온도범위에서 2 시간동안 대기 분위기에서 소결을 진행하였다. 이렇게 얻어진 소결체의 소결밀도는 아르키메데스 방법에 의해 측정하였으며, 소결체의 미세구조는 전계방사형 투과전자현미경(FE-SEM, JSM-6707, Jeol, Japan)을 사용하여 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 4는 고에너지 볼밀링에 의해 제조된 GDC 분말의 FE-SEM 형상을 나타낸 것이다. 그림에서 보여주는 바와 같이 고에너지 밀링 후에 나노크기의 입

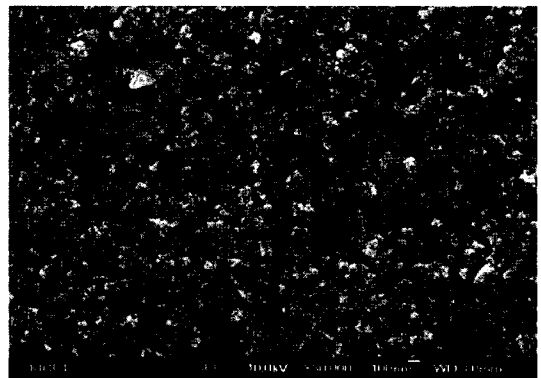


Fig. 4. FE-SEM morphology of nano-sized GDC10-AM powder mixture prepared by a high energy ball milling.

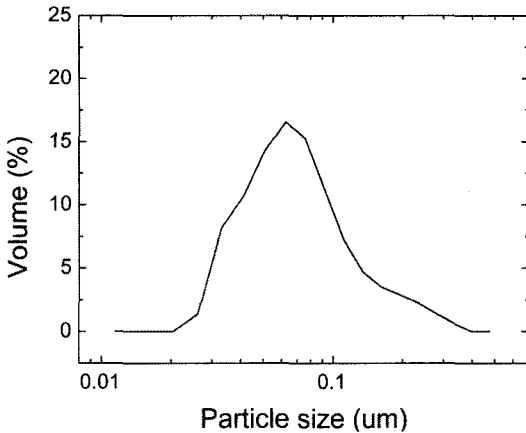


Fig. 5. Particle size distribution of nano-sized GDC10-AM powder mixture prepared by a high energy ball milling.

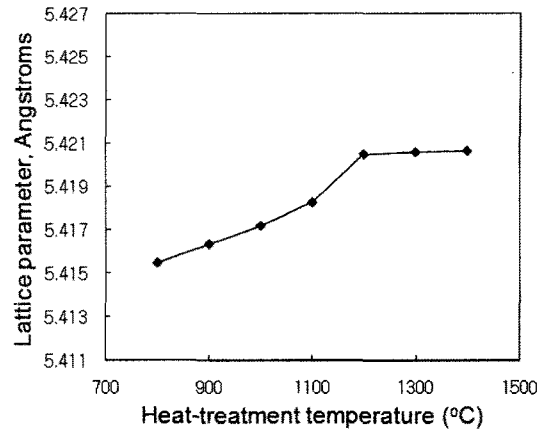


Fig. 7. The Change of lattice parameter for GDC powders heat-treated at various temperatures.

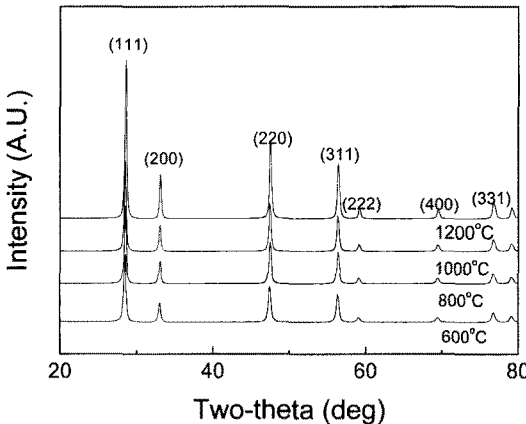


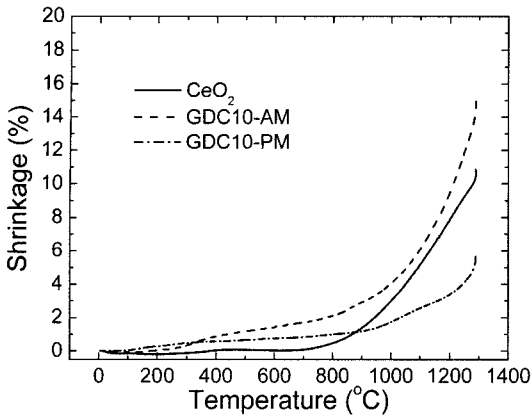
Fig. 6. XRD patterns of GDC10-AM powders heat-treated at various temperatures for 1h.

자로 분쇄되었음을 알 수 있으며, 혼합분말상태의 6.9 m<sup>2</sup>/g에 비해 입자미세화로 비표면적은 44.4 m<sup>2</sup>/g으로 크게 증가하였으며, 평균입자크기는 69 nm였다. 반면, planetary mill에 의해 얻어진 분말의 비표면적은 14.6 m<sup>2</sup>/g으로 초기혼합상태에 비해 증가하기는 하였으나, 비즈밀에 의한 분말에 비해서는 크게 낮은 값으로 비즈밀의 분쇄효율이 훨씬 높음을 알 수 있었다.

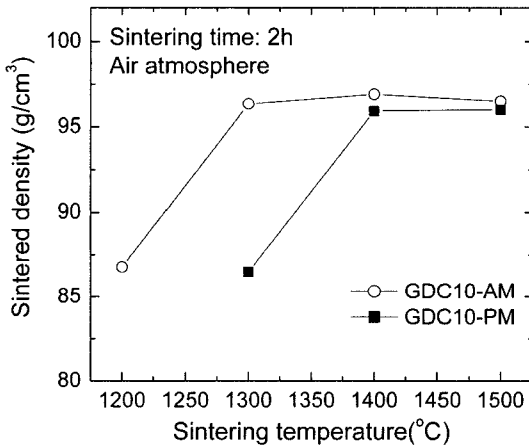
그림 5는 비즈밀에서 고에너지 볼밀링 공정에 의해 얻어진 나노크기 GDC 분말의 입도분석결과이다. 평균입자크기(D<sub>50</sub>)은 69 nm로 원료분말의 비해 크게 미세화된 결과를 얻었으며, 그림 2에서 관찰되었던 CeO<sub>2</sub> 분말의 조대입자부분이 사라졌으며, 이는 미립의 비즈를 이용한 비즈밀을 통해 응집체가 모두 분쇄되어 나노화되었기 때문이다.

그림 6은 1400°C까지의 열처리 온도에 따른 나노구조 GDC 분말의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 그림에서 보여주는 바와 같이 열처리 분말의 XRD 패턴에서 열처리 온도가 증가함에도 불구하고 단지 CeO<sub>2</sub>(fluorite 구조)의 단일상 피크만 관찰되는 것을 알 수 있다. 이는 CeO<sub>2</sub>와 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 두 재료의 XRD 패턴이 거의 같기 때문에 XRD 패턴상에서 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 고용여부를 구분하기가 어렵다. 따라서, CeO<sub>2</sub>내에서 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 온도에 따른 고용이 완전하게 이루어졌는지를 확인하기 위해서 XRD 패턴으로부터 열처리 온도에 따른 격자상수값을 조사하였다.

그림 7은 나노구조 GDC 분말의 열처리 온도에 따른 격자상수값을 나타낸 것이다. 그림에서 보여주는 바와 같이 열처리 온도가 증가함에 따라 격자상수값은 증가하고 1200°C에서 5.4101으로 그 이상의 온도에서는 더 이상의 증가가 없음을 알 수 있다. 1200°C 이하에서의 열처리온도에 따른 격자상수의 증가는 CeO<sub>2</sub>내에 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 고용도가 증가한다는 것을 의미하는 것으로 이는 Gd<sup>3+</sup>(1.05) 이온이 Ce<sup>4+</sup>(0.97Å)이온보다 더 큰 원자반경을 가지고 있기 때문이다. 1200°C 이상에서 격자상수값이 포화되는 값을 보이는 것은 CeO<sub>2</sub>내에 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 고용이 완전히 이루어 졌음을 의미하는 것으로 이 온도는 침전법 등 습식법으로 합성된 나노분말의 경우와 유사하며 일반적으로 알려진 GDC 고상합성의 경우에서의 완전 고용이 되는 온도인 1600°C에[7] 비해 크게 낮은 것으로 이는 고에너지볼밀링에 의해 얻어진 초기 나노 크기의 입자 영향에 기인한다.

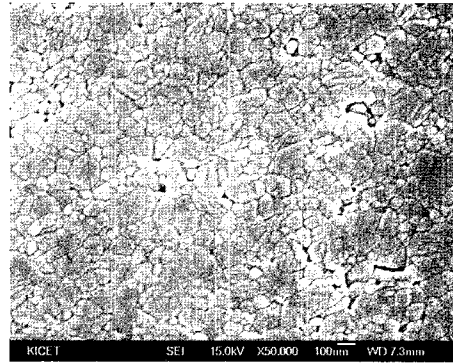


**Fig. 8.** Linear shrinkage curve of CeO<sub>2</sub> and GDC powder compacts during heating up to 1300°C at a heating rate of 5°C/min. in air atmosphere.

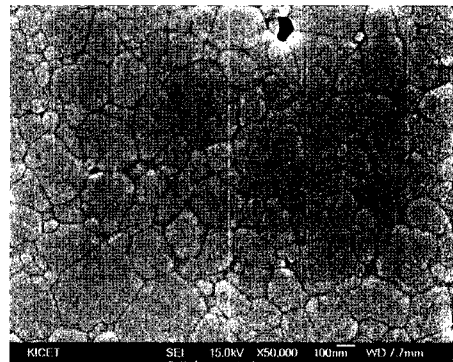


**Fig. 9.** Sintered density for GDC powder compacts as a function of sintering temperatures, sintered at 2h in air atmosphere.

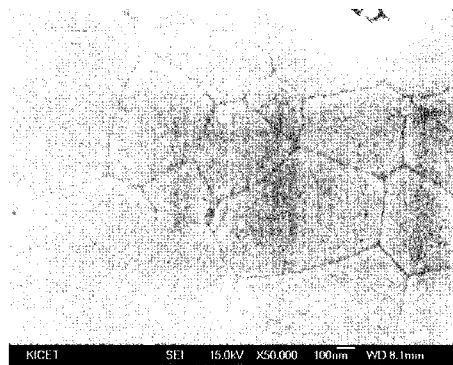
그림 8은 dilatometer로부터 얻은 승온에 따른 수축율을 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보여주는 바와 같이 GDC 분말은 800°C 이상의 온도에서 수축이 일어나기 시작하며, 1300°C까지 승온 후에 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 도핑하지 않은 CeO<sub>2</sub> 분말의 경우 10%의 수축율을 보이는 반면 GDC10-AM 분말은 15%의 가장 큰 수축율을 보이는데 이는 고에너지 밀링에 의한 입자 미립화에 기인하는 것으로 판단된다. 한편, 밀링 방법의 비교를 위한 시편인 GDC10-PM의 경우 CeO<sub>2</sub>에 비해서도 낮은 수축율을 보이는데 이는 planetary milling 공정의 상대적으로 낮은 분쇄효율로 인해 상대적으로 큰 입자상태로 첨가한 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자



(a)



(b)



(c)

**Fig. 10.** FE-SEM microstructure of GDC specimens sintered for 2h at (a) 1200°C, (b) 1300°C and (c) 1400°C.

의 분쇄가 일어나지 않아 수축을 방해하였기 때문으로 판단된다. 추후 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자크기에 GDC의 소결에 미치는 영향에 관한 추가 연구가 필요하다.

그림 9는 GDC의 소결온도에 따른 소결밀도를 나타낸 것이다. 그림에서 보여주는 바와 같이 1200°C

타낸 것이다. 그림에서 보여주는 바와 같이 1200°C에서 상대밀도 85%에서 1300°C에서는 96% 이상으로 높은 소결밀도를 보이며 크게 증가하는 것을 알 수 있으며, 그 이상의 온도에서는 소결밀도의 큰 증가는 없었다. 한편, 밀링방법의 비교를 위하여 planetary mill에서 제조한 GDC10-PM의 경우 1300°C에서는 비즈밀에서 밀링한 GDC10-AM 시편에 비해 크게 낮은 소결밀도를 보이며 1400°C 이상에서 96% 이상의 높은 밀도를 얻을 수 있었다. 이는 초기 분말입자크기의 차이에 기인하며, dilatometer에 의한 수축을 거동과 소결온도에 따른 소결밀도 결과로부터 비즈밀이 planetary mill에 비해 분쇄효과가 더 크다는 것을 알 수 있다.

그림 10은 소결온도에 따른 GDC 시편의 FE-SEM 미세조직을 나타낸 것이다. 그림에서 보여주는 바와 같이 1300°C 이상에서는 치밀화된 조직을 보이는 것을 알 수 있으며, 입자크기는 200 nm 이상으로 초기 입자크기에 비해 크게 성장하였지만, 기존에 보고된 문헌[6]과 비교하여서는 더 미세한 입자크기를 유지하고 있었다.

#### 4. 결 론

낮은 온도에서 높은 치밀화를 갖는 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 도핑된 CeO<sub>2</sub>(GDC) 분말을 제조하기 위해 수계에서 고에너지 불필링을 통해 얻어진 나노크기의 GDC 분말에 대한 소결거동을 조사하였다. 고에너지 불필링을 통해 얻어진 GDC 분말은 44.4 m<sup>2</sup>/g의 비표면적과 약 69 nm의 평균입자크기를 가지고 있었으며, 1200°C에서 열처리결과, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 CeO<sub>2</sub>에 완전한 고용이 일어났다. 이 분말의 소결결과, 1300°C에서 2시간동안 대기분위기에서 96% 이상의 높은 소결밀도를 얻을 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 요업기술원 기본정책연구사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

- [1] S. Zha, C. Xia and G. Meng: *J. Power Sources*, **115** (2003) 44.
- [2] W. Huang, P. Shuk and M. Greenblatt: *Chem. Mater.*, **9** (1997) 2240.
- [3] M. Mogensen, N. M. Sammes and G. A. Tompsett: *Solid State Ionics*, **129** (2000) 63.
- [4] L. Navarro, F. Marques and J. Frade: *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 267.
- [5] M. Gödickemeier, K. Sasaki, L. J. Gauckler and I. Riess: *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 1635.
- [6] A. I. Y. Tok., L. H. Luo and F. Y. C. Boey: *Materials Science and Engineering A*, **383** (2004) 229.
- [7] T. S. Zhang, J. Ma, L. B. Kong, P. Hing, Y. J. Leng, S. H. Chan and J. A. Kilner: *J. Power Sources*, **124** (2003) 26.
- [8] T. Kudo, H. Obayashi: *J. Electrochem. Soc.*, **122** (1975) 142.
- [9] K. Higashi, K. Sonoda, H. Ono, S. Sameshima and Y. Hirata: *J. Mater. Res.*, **14** (1999) 957.
- [10] K. Huang, M. Feng and J. B. Goodenough: *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** (1998) 357.
- [11] K. Yamashita, K. V. Ramanujachary and M. Greenblatt: *Solid State Ionics*, **81** (1995) 53.
- [12] J. S. Reed: *Principle of Ceramics Processing*, 2nd Eds., John Wiley & Sons, Inc., New York (1995).
- [13] C. C. Koch: *NanoStructured Mater.*, **2** (1993) 109.
- [14] S. S. Ryu, S. K. Lee and D. H. Yoon: *J Electroceram.*, **18** (2007) 243.
- [15] M. Inkyo, T. Tahara, T. Iwaki, F. Iskandar, C. J. Hogan and K. Okuyama: *Journal of Colloid and Interface Science*, **304** (2006) 535.
- [16] J. Y. Qiu, Y. Hotta, K. Watari, K. Mitsuishi and M. Yamazaki: *Journal of the European Ceramic Society*, **26** (2006) 385.