

Oxalate 공침법에 의한 Gd_2O_3 Doped CeO_2 의 미분말 합성 및 그 소결특성

Fine Powder Synthesis and It's Sintering Characteristics of Gd_2O_3 Doped CeO_2 by the Oxalate Coprecipitation Method

최광훈, 박성용, 이주신

(Kwang-Hoon Choi, Sung-Yong Park, and Joo-Sin Lee),

Abstract

10mol% Gd_2O_3 doped CeO_2 fine powders were synthesized by the oxalate coprecipitation method. The characteristics and sintering behavior of fine powders were investigated. The oxalate precipitates had the specific surface area of $150m^2/g$, and appeared to be fine and spherical primary particles with a size of approximately 5.5nm. The decomposition of the precipitates occurred from a temperature around $300^\circ C$ and it was completed below $400^\circ C$, resulted in the formation of the oxide. The calcination temperature of the fine powders was suitable at $700^\circ C$. By introducing fine powders washed with alcohol and ball-milling process after calcination, the sintered body was possible to attain the value of 97% of the theoretical density at low temperature of $1300^\circ C$.

Key Words : Gd_2O_3 doped CeO_2 , Coprecipitation, Fine powders, Sintering

1. 서론

산소이온의 전도특성에 의해 산소를 이동시키는 산소이온전도체는 산소센서 분야, 연료전지 분야, 산소펌프 분야 등에 전기화학적으로 크게 응용되고 있다[1]. 이러한 응용에 주로 사용되는 재료들은 2가 혹은 3가 양이온으로 도핑시킨 형석형구조의 산화물들이다. 형석형구조를 갖는 산화물에 2가 혹은 3가 양이온으로 구성된 저원자가 산화물을 첨가시키면 모 양이온과 첨가 양이온의 원자가값

이 다르기 때문에 결정격자 중에 산소이온의 빈자리(격자결함)가 생기게 된다. 이 산소이온의 빈자리를 매개체로 하여 산소이온이 이동하게 되고, 산소이온이 이동하게 되면 전기도 통할 수 있게 되어 산소이온전도체가 된다.

지금까지 이와 관련된 재료로서 입방체 형석형 구조를 갖는 Y_2O_3 안정화 ZrO_2 가 가장 광범위하게 연구되어 왔고, 실질적으로도 많이 사용되고 있다. 그러나 특히 큰 전력을 얻고자 하는 고체전해질 연료전지 분야에 있어서는 다른 재료를 찾고자 하는 많은 노력이 이루어지고 있다. 그 이유는 Y_2O_3 안정화 ZrO_2 의 전기전도도에 한계가 있으며, 작동 온도도 $1000^\circ C$ 정도가 요구되기 때문이다. 고체전해질 연료전지의 작동온도가 너무 높게 되면 전극/고체전해질, 전극/interconnector, interconnector/고

경성대학교 재료공학과
(부산광역시 남구 대연동 110-1,
Fax : 051-622-8452
E-mail : leejs@star.kyungsung.ac.kr)
2001년 10월 10일 접수, 2001년 10월 30일 1차심사완료
2001년 11월 21일 2차심사완료

체전해질 같은 많은 계면반응들이 셀의 효율성과 안정성을 감소시키기 때문이다. 보다 높은 전기전도도를 갖는 고체전해질을 사용하게 되면 800°C의 낮은 온도에서도 작동시킬 수 있게 된다.

ZrO₂계보다 높은 전기전도도를 갖는 재료들로서는 Bi₂O₃계와 CeO₂계를 들 수가 있다. Bi₂O₃계는 아주 높은 이온전도성을 가지고 있으나, 구조적으로 불안정하고 (저온에서는 단사정계를 갖으며, 고온에서는 이온전도성을 갖는 입방정계로 됨) 환원분위기하에서 쉽게 환원되므로 고체전해질 연료전지로서는 부적절한 전해질체이다. 따라서 CeO₂계가 Y₂O₃ 안정화 ZrO₂를 대체할 수 있는 고체전해질 연료전지의 전해질체로 주목을 받고 있다.

한편, ZrO₂계나 Bi₂O₃계의 경우에는 전도도의 최대치가 고온 면심입방정(fcc)상을 안정화시키기에 필요한 최소 도핑레벨과 관련성을 가지고 있다. 그러나 이와 같은 순수 ZrO₂나 Bi₂O₃와 대조적으로 CeO₂는 형석형구조를 가지며, 주된 이온결함으로서 산소빈자리(V_O[•])를 가진다:



여기서 [CeCe^x] = Ce⁴⁺, [CeCe'] = Ce³⁺, [O_o^x]는 규칙적인 O격자사이트에 있는 O²⁻ 이온을 나타낸다.

또 이러한 산소이온 빈자리와 그에 수반되는 이온전도도는 Ce대신에 저원자가 금속을 치환함으로써 더욱더 증가된다. 이러한 도핑 CeO₂에는 주로 알칼리토금속 산화물들[2-4]이나 희토류 산화물들[5-8]이 사용된다. ZrO₂의 격자구조는 광범위한 희토류 도펀트를 수용하기에는 너무 작지만, CeO₂의 호스트격자는 그것이 가능하다. 또한 heavy doping이 가능하며, 희토류 산화물의 경우 20~30mol%, 알칼리토 산화물의 경우 10mol%에서 최대 전기전도도를 갖는다.

한편 모든 영역에서 안정화된 이온전도성을 나타내는 ZrO₂계와는 대조적으로, CeO₂계는 고온, 저산소분압하에서 Ce(IV)가 Ce(III)으로 환원되는 경향을 나타내므로 (형석형격자내로 자유전자들이 생겨남) ZrO₂계에 비해 보다 어려운 제조조건을 요한다. 저산소분압하에서의 전기전도도값과 그 안정성은 도핑원소의 종류와 양에 크게 의존한다. 그러나 중간정도의 온도나 비교적 높은 산소분압하에서는 아주 높은 전도도를 제공하므로 그 활용성이 주목된다. 또한 CeO₂계의 이온전도와 전자전도의 혼합전도특성은 전극/전극 계면 같은 곳의 사용에 적합할 수도 있다.

이와 같은 특성을 갖는 CeO₂계 고체전해질체 중에서 Gd₂O₃ doped CeO₂는 Sm₂O₃ doped CeO₂와 더불어 가장 높은 이온전도도를 갖으며[6-8], 환원에 대해 가장 안정한 것으로[6,7] 알려져 있다. 그러나 CeO₂-Gd₂O₃계에 대하여 계통적으로 연구된 보고는 별로 없다.

이에 본 연구에서는 Ce(NO₃)₃·6H₂O와 Gd(NO₃)₃·6H₂O의 수용액을 oxalate공침법으로 공침시켜 균일하고 미세한 분말을 만들고, 그 분말의 건조, 하소공정에서 나타나는 제 특성들을 조사하며, 그 분말로 만든 소결체의 소결특성을 계통적으로 조사하고자 한다.

2. 실험방법

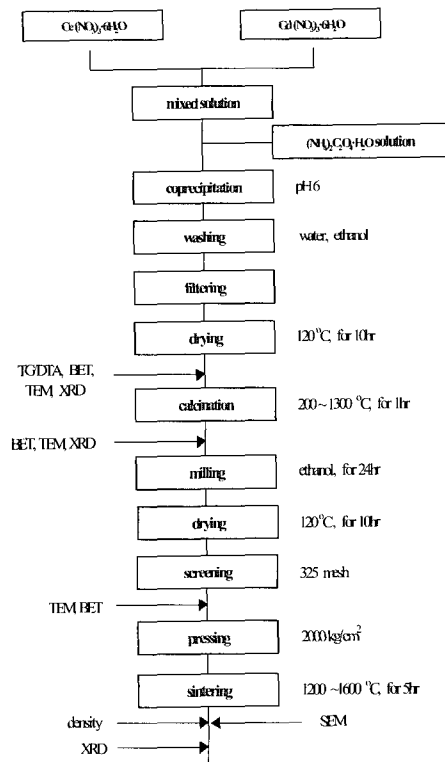


그림 1. 실험공정도.

Fig. 1. Schematic flow diagram of experimental procedures.

2.1 분말의 합성 및 소결

그림 1에는 Gd₂O₃ doped CeO₂의 미분말 합성

및 그 분말을 사용한 소결체제조에 대한 공정도를 나타낸다. 고순도의 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 분말 (Acros사, 순도 99.5%)과 $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 분말 (Aldrich사, 순도 99.9%)을 $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ 의 조성이 되도록 칭량한 후, 각각 적당량의 증류수에 교반하며 천천히 녹여 수용액을 만들었다. 그 후 증류수에 용해시킨 $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 분말 (Junsei사, 순도 99.5%) 수용액을 사용하여 pH 6으로 맞추면서 공침시켰다. 이 때 침전과정이 완결된 후에도 2시간이상 교반하여 완전한 침전이 이루어지도록 하였다.

공침물은 잔존 질산기와 암모니아기를 제거할 목적으로 물로 세 번 세척하고, 다시 함유수분을 제거하기 위해 에탄올로 세 번 세척시켰다. 이 때 초음파세척기 안에서 분말을 저어 재분산시키면서 세척을 행하였고, 알코올로 세척할 때에는 교반기를 사용하여 교반시키면서 세척과 분산을 행한 후, 여과장치를 통해 세척된 분말을 얻었다. 세척공정은 집합체 형성에 특히 중요한 것으로 알려져 있다. 에탄올은 물보다 작은 표면 장력을 가지고 있어 에탄올로 세척한 것을 건조시키면 모세관력이 감소되어 약하게 결합된 집합체가 얻어지는 것으로 알려져 있다[9,10].

세척된 분말은 120°C의 건조기에서 10시간 건조시킨 후, 200°C에서 1300°C까지 100°C간격의 하소온도에서 각각 1시간동안 하소시켰다. 이 때의 승온속도는 10°C/min이었으며, 하소후에는 로냉시켰다. 하소시킨 분말은 미세하지만 불규칙적인 형태로 응집되어 있으므로 규칙적인 형태로 만들기 위해 600~1000°C까지의 하소분말을 선택하여 에탄올중에서 plastic jar와 zirconia bead를 사용하여 24시간 milling시켰다. Milling후, 다시 건조과정을 행하였으며, 건조 후 325mesh이하로 체가름하였다.

하소온도 및 소결온도를 변화시켜 소결에 미치는 공정변수들의 영향을 살펴보기 위해, 체가름한 분말을 2000kg/cm²의 일축성형압력으로 12mm Φ , 3mm t 크기의 pellet형태의 시편을 만들었고, 이것을 승온속도 10°C/min으로 하여 1200~1600°C까지 5시간 동안 소결한 후 로냉하여 소결특성을 조사하였다.

2.2 특성평가

2.2.1 열분석

공침 후 120°C에서 10시간 건조시킨 건조분말에 대한 유기물의 제거온도 확인, 결정수의 탈수온도 및 산화물 생성온도, 그 때의 중량감소량에 대하여 알아보기 위해 TG/DTA분석을 행하였다. Seiko사

TG/DTA 320을 사용하여 10°C/min의 승온속도로 30~1200°C의 온도구간에서 행하였으며, Al_2O_3 를 reference로 사용하였고 공기중에서 측정하였다.

2.2.2 XRD 분석

하소온도에 따른 공침분말의 상분석, 결정입자 크기 결정, 소결체의 격자상수값 계산을 위하여 Rigaku사의 RINT 2000으로 XRD실험을 행하였다. X-ray 원으로서 $CuK\alpha(\lambda=1.5405\text{\AA})$ 을 사용하여 $2\theta=10\sim 90^\circ$ 의 범위에서 측정하였다.

2.2.3 비표면적 측정

공침 후 건조시킨 분말의 비표면적 측정, 하소분말의 하소온도에 따른 비표면적의 변화, milling후 체가름한 하소분말의 비표면적 변화를 측정하기 위해 각각 Quantachrome사의 NOVA 2200 비표면적측정기로 N_2 를 absorption gas로 하여 측정하였다.

2.2.4 입자의 morphology 관찰

공침 후 건조시킨 분말과 600~1000°C에서 하소하여 milling하고 체가름한 하소분말에 대해 입자 크기와 morphology를 관찰하기 위해 TEM사진을 찍었다. 이 때 분말을 초음파세척기로 에탄올에 분산시킨 다음, 구리 grid를 사용하여 시편을 준비하고, JEOL사의 JEM-100S를 사용하여 측정하였다.

2.2.5 입자크기 측정

공침 후 건조분말과 하소분말의 입자크기를 BET, XRD-LB, TEM으로 측정하였다. TEM으로는 사진으로 직접 입자의 크기를 확인할 수 있었으며, 흡착법을 이용한 BET법으로 입자크기를 구할 때는 비표면적을 아래의 식에 대입하여 입자크기를 구하였다.

$$d_{sp} = \frac{k}{\rho \cdot S_w} \quad (2)$$

여기서, d_{sp} 는 입자크기(cm), k 는 형상계수로 입자가 구 또는 입방체에 가까울 때는 6, ρ 는 산소이온 vacancy모델에 입각하여 10mol% Gd_2O_3 가 첨가되었을 경우의 이론밀도 (7.235g/cm³), S_w 는 BET법에 의해 측정된 비표면적(m²/g)을 나타낸다.

또한 하소분말의 결정체 크기는 XRD-LB (X-ray Diffraction Line Broadening)법으로도 알아볼 수 있는데, 아래의 Scherrer식을 이용하여 계산되었다.

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (3)$$

여기서, D_{hkl} 은 계산된 결정크기(nm), K 는 Scherrer 정수로서 일반적으로 0.9, λ 는 $\text{CuK}\alpha$ 의 파장(0.15405 nm), B 는 XRD피크의 반치폭(radian), θ 는 Bragg 각(degree)을 나타낸다.

2.2.6 소결밀도 측정

소결밀도는 소결시편을 120°C의 항온기중에서 건조시킨 후, 건조무게(W_1)를 달고, 증류수 중에서 3시간 끓이고 실온까지 냉각한 후 부유무게(W_2)를 측정하여 다음과 같은 아르키메데스법으로 겉보기 밀도를 계산하였으며, 이 때 정확성을 기하기 위해 시편 3개의 평균값을 구해 사용하였다.

$$D_a = \frac{W_1}{W_1 - W_2} \quad (4)$$

또 상대밀도는 측정밀도와 이론밀도의 백분율로 산출되었는데, 이론밀도는 XRD실험에서 얻어진 격자상수값을 가지고 음이온(산소) 격자결함모델에 적용시켜 계산된 값을 사용하였다.

2.2.7 미세구조 관찰

소결체 내부의 미세구조는 Hitachi사의 SEM(model S-2400)을 사용하여 관찰하였다. 절단한 디스크시편을 hot mounting한 후, SiC 연마지와 diamond paste를 사용하여 Struer사의 연마기(model Predemin-S)로 경면으로 polishing하였으며, 각 소결처리온도 보다 100°C 정도 낮은 온도에서 30분간 열에칭하였고, Au 코팅처리를 하여 관찰하였다.

이 때 연마순서는 SiC연마지를 사용하여 #220, #400, #600, #1000의 순으로 polishing한 후, 6 μm , 3 μm , 1 μm 의 diamond paste를 이용하여 경면으로 polishing하였다. 각 연마단계가 끝날 때마다 초음파세척기로 세척하고 강한 물살로 시편표면의 이물질을 제거한 후 광학현미경으로 scratch 정도를 살펴보면서 다음 단계로 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 공침물과 하소분말의 분말특성

우선 공침 후 건조시킨 분말의 TEM사진과 BET 측정결과를 살펴보기로 한다. 그림 2에는 공침 후

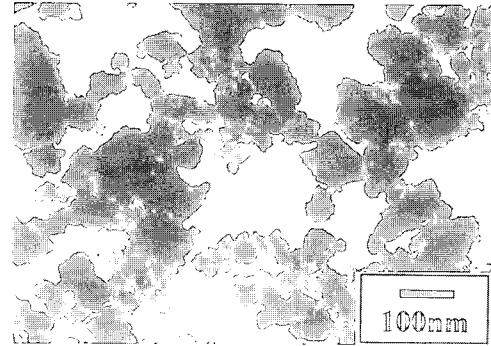


그림 2. 공침 후 120°C에서 건조시킨 분말의 TEM사진.

Fig. 2. TEM micrograph of the precipitates dried at 120°C.

120°C에서 건조시킨 분말의 TEM사진을 나타낸다. 공침물의 BET 측정결과, 비표면적값은 150 m^2/g 으로 상당히 크게 측정되었는데, 이 비표면적값을 이용하고 입자를 이상적인 구로 가정하여 입자크기를 계산하면 입자의 크기는 5.5nm의 값을 갖는다. 이것은 그림 2의 TEM 사진에서도 이와 유사한 크기의 미세한 구형의 1차 입자들로 이루어진 것을 관찰할 수 있다.

그림 3에는 공침 후, 건조시킨 분말의 열특성을 살펴보기 위해 30~1200°C의 온도구간에서 행한 TG/DTA 측정데이터를 나타낸다. 그림 3(a)와 그림 3(b)는 참고로 10mol% Gd_2O_3 doped CeO_2 의 각 구성성분에 상응되는 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 과 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 각각 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ solution에 공침시킨 $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{Gd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 의 TG/DTA 측정데이터를 나타낸다.

그림 3(a)에서 보면, 185°C부근에서는 결정수의 탈리와 관련된 흡열피크가 관찰되며, 340°C부근에서는 급격한 중량감소를 수반하는 강한 발열피크가 관찰되는데, 이는 oxalate의 분해/산화에 기인된 것으로 생각된다. 흡열 dehydration peak가 185°C부근에서만 나타나는 것으로 보아 10 H_2O 의 결정수를 갖는 Ce oxalate는 intermediate hydrates없이 곧바로 anhydrous Ce oxalate로 되는 것을 알 수 있다. 또한 oxalate분해 이후에는 어떠한 피크도 관찰되지 않는다. 따라서 분말은 340°C부근의 온도에서 산화물 형태로 완전히 분해된다고 볼 수 있을 것이다.

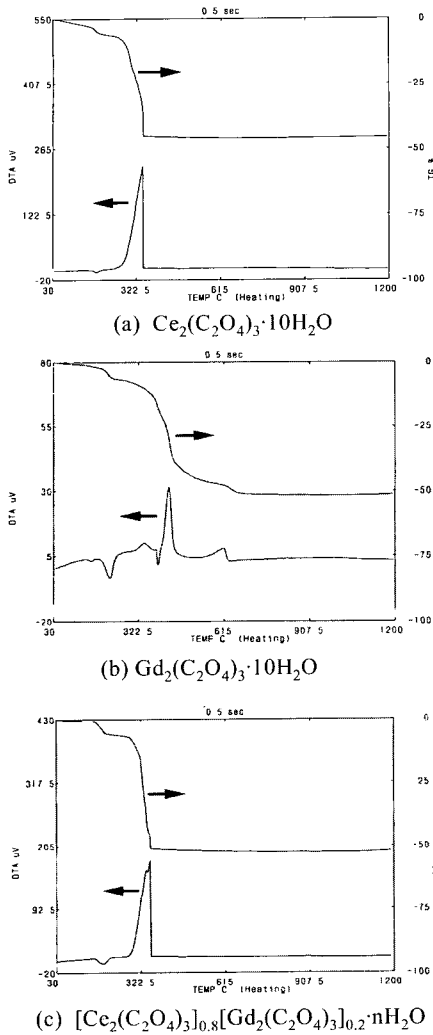


그림 3. 공침 후 120°C에서 건조시킨 분말의 TG/DTA 측정데이터. (a) $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ 공침물, (b) $Gd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ 공침물, (c) $[Ce_2(C_2O_4)_3]_{0.8}[Gd_2(C_2O_4)_3]_{0.2} \cdot nH_2O$ 공침물.

Fig. 3. TG/DTA curves of the precipitates dried at 120°C.

그림 3(b)의 $Gd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ 측정결과를 보면, 매우 복잡한 흡열, 발열피크와 중량감소를 보여주고 있다. 저온에서의 흡열피크들과 중량감소는 $10H_2O$ 의 분해와 관련된 것이고, 고온에서의 복잡한 발열피크들과 중량감소는 oxalate의 분해와 관련된 것으로 보인다.

그림 3(c)는 공침시킨 $[Ce_2(C_2O_4)_3]_{0.8}[Gd_2(C_2O_4)_3]_{0.2} \cdot nH_2O$ 의 측정결과로 oxide로 완전히 분해되었을 때 52%의 중량감소를 보이며, 189°C부근에서 결정수의 탈리와 관련된 하나의 흡열피크, 300°C근방부터 oxalate에서 oxide로 분해되는 것과 관련있는 발열피크 발생 등 (a) $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ 의 측정결과와 상당히 유사한 결과를 나타낸다. 다만 oxalate 분해와 관련된 발열 피크가 (a)보다 조금 높은 350°C에서 나타나는데, 이는 Ce oxalate의 분해온도보다 고온에서 분해가 완료되는 Gd oxalate의 20% 첨가로 인한 결과일 것이다. Higashi 등[11]은 희토류 원소/Ce-oxalate 공침물의 열분해온도를 희토류 원소의 이온반경의 함수로서 측정한 결과, 이온반경이 커질수록 분해온도가 증가함을 보고하였다. 즉 Gd^{3+} 의 이온크기가 0.105nm로서 0.097nm인 Ce^{+4} 에 비해 이온크기가 크기 때문에 분해온도가 높아진 것으로 보여진다.

Metal oxalate hydrates의 열분석에 관한 몇몇 보고[12-16]들이 있는데, Wendlandt 등[14]은 침전시킨 Ce oxalate의 열분해가 450°C를 넘어서는 나타나지 않으며, 300~450°C에서 oxalate의 분해에 기인된 broad한 발열피크가 나타남을 보고하고 있

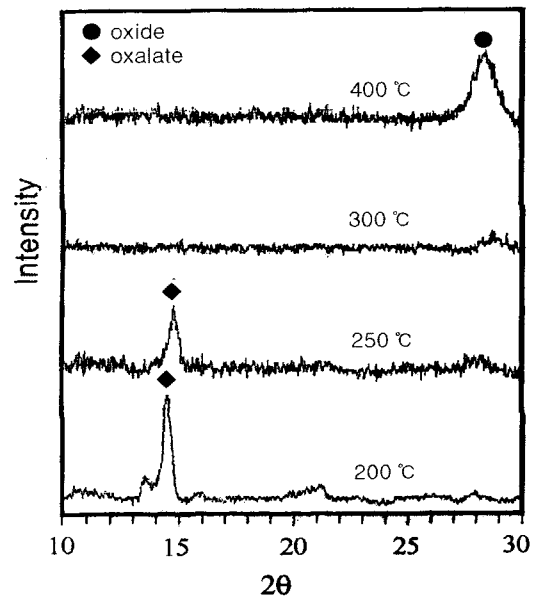


그림 4. 저온에서 하소시킨 분말들의 저각도 XRD패턴.

Fig. 4. Low-angle X-ray diffraction patterns for the powders calcined at different low temperatures.

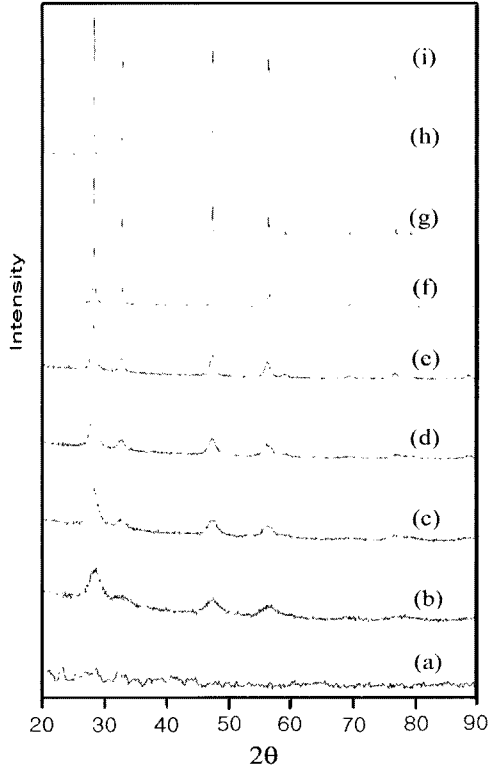


그림 5. 여러 온도에서 하소시킨 분말들의 XRD 패턴. (a) 200°C, (b) 300°C, (c) 400°C, (d)500°C, (e) 600°C, (f) 700°C, (g) 900°C, (h)1100°C, (i) 1300°C.

Fig. 5. X-ray diffraction patterns for the powders calcined at different temperatures.

다. 또한 Gd oxalate는 10-hydrate에서 anhydrous oxalate로 가는데 복잡한 결정수탈리과정이 있음을 보고하고 있다. 또 다른 보고들[12,13,16]은 Ce oxalate의 탈수는 50°C에서 220°C까지 일어나고, oxalate의 분해는 360°C에서 완료되며, 이 때 총 중량감소는 52.5%에 이른다고 보고하고 있다.

그림 4는 TG/DTA의 산화물 생성온도에 대한 확인을 위해 공침후 건조시킨 분말을 200°C, 250°C, 300°C, 400°C에서 1시간 하소하여 2θ = 10°~30°까지 저각도에서 XRD 측정된 결과이다. 200°C 및 250°C에서는 oxalate와 관련된 피크가 관측되며, 400°C에서는 이미 oxalate와 관련된 피크는 사라지

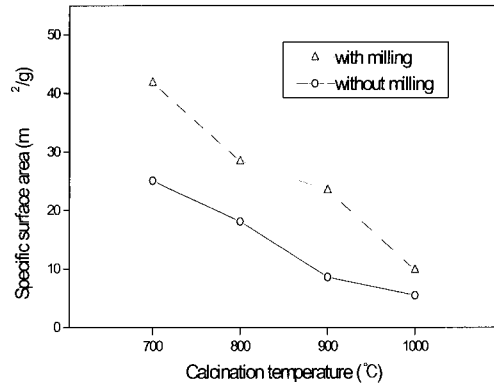


그림 6. 하소온도에 따른 분말의 비표면적 변화.

Fig. 6. Specific surface area of the calcined powders.

고 산화물의 결정화가 이루어져 있음을 알 수 있다. 이 때 Ce oxalate와 Gd oxalate의 저각도 XRD 패턴은 매우 유사하며, CeO₂, Gd₂O₃, (CeO₂)_{0.9}(Gd₂O₃)_{0.1} 고용체의 XRD패턴도 매우 유사하다. 이와 같은 XRD 측정결과는 앞의 TG/DTA 측정결과를 뒷받침해 주고 있다.

그림 5는 200°C에서 1300°C까지 1시간 하소시킨 분말의 XRD 분석결과로, 이를 살펴보면 300~400°C에서 산화물이 생성되기 시작하다가 700°C 이상에서는 뚜렷한 CeO₂결정상이 안정하게 존재하고 있음을 알 수 있다. 그리고 도핑물질인 Gd₂O₃피크는 존재하지 않고 있는 점으로 볼 때 하소과정을 거치더라도 Gd₂O₃ doped CeO₂분말은 안정한 고용체를 형성하고 있음을 확인할 수 있다.

다음으로는 안정한 고용체형성이 이루어졌다고 짐작되는 하소온도이상에서의 하소온도에 따른 입자크기의 변화를 살펴보기로 한다.

700~1000°C에서 하소시킨 분말과 하소후 milling한 분말의 BET측정결과를 그림 6과 그림 7에 나타낸다. 하소시킨 후 milling을 행하지 않은 분말의 경우, 그림 6에서 하소온도가 증가함에 따라 비표면적이 25.1m²/g에서 5.5m²/g까지 감소하는 것을 알 수 있는데, 이것을 입자크기로 환산하면 하소온도 700°C일 때 33nm에서 하소온도 1000°C일 때 150nm로 하소온도의 증가에 따라 성장하는 것을 알 수 있다.

Huang 등[17]은 mixing nitrates와 ethylene

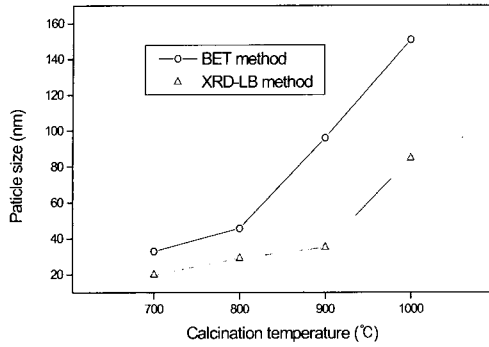


그림 7. 하소온도에 따른 분말의 입자크기 변화.
 Fig. 7. Particle(crystallite) size versus calcination temperature.

glycol을 사용한 sol-gel법으로 10mol% Gd₂O₃ doped CeO₂분말을 제조하고, 700°C에서 하소하였을 때 평균 분말크기는 250nm인 것을 TEM으로 관찰하였다. 또한 Overs와 Riess[18]는 (CeO₂)_{0.9}(Gd₂O₃)_{0.1}의 조성으로 공침시킨 분말의 하소온도에 따른 비표면적의 변화를 BET로 측정된 결과, oxalate일 때의 비표면적이 0.6m²/g이던 것이 온도가 올라감에 따라 증가하여 350°C에서는 최대 비표면적 88 m²/g이 되고, 하소온도가 더 올라갈수록 oxide로 변하면서 비표면적은 감소하여 800~1000°C에서 하소한 분말은 10m²/g이하의 비표면적을 가짐을 보고하였다. 이는 oxalate 공침물일 때 150m²/g의 비표면적을 나타낸 본 결과와 상반되는 결과를 나타내며, 700~1000°C영역에서는 유사한 경향을 나타내고 있다.

한편, milling한 후 체가름한 하소분말의 하소온도에 따른 BET측정결과를 살펴보면, milling 전보다 비표면적이 상당히 증가된 것을 알 수 있다. 하소한 후, milling전의 분말을 사용한 성형체의 밀도는 이론밀도의 약 45%정도이었으나, milling 공정을 거친 분말로 성형체를 만들었을 때는 성형밀도가 50%로 증가하였다. 이는 불규칙하게 응집된 분말의 제거를 의미한다. 응집체의 제거와 기공의 감소는 성형밀도의 증가를 가져옴으로서 입자간의 접촉점의 수를 증가시켜 소결체의 상대밀도 값을 높이는데 기여한다. 응집체는 성형밀도의 감소, 미세구조발달의 방해, 소결의 초기진행을 억제하는

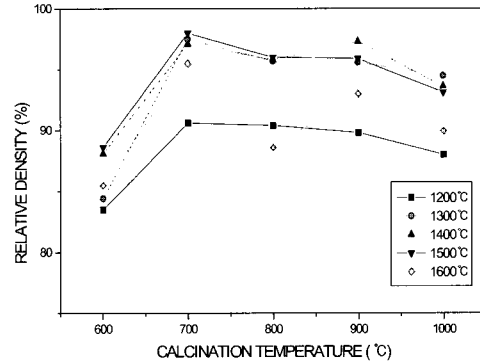


그림 8. 하소온도에 따른 상대밀도 변화.
 Fig. 8. Relative density as a function of calcination temperature.

것으로 알려져 있으며, 특히 소결의 말기단계진행을 방해하여 결국 소결체의 밀도를 감소시키기 때문에 반드시 제거되어야 한다.

그림 7에는 XRD-LB법으로 계산한 입자크기와 BET법으로 계산한 입자크기를 비교하여 나타낸다. 저온에서는 대체적으로 값의 일치가 보여지고 있으나, 고온으로 갈수록 불일치를 나타낸다. Milling하지 않은 하소분말에 대해 고온에서 BET법으로 계산된 입자크기가 XRD-LB법에 의해 계산된 입자크기보다 큰 값을 갖는데, 이것은 고온의 분말에서의 보다 많은 응집성 때문에 BET측정의 경우 흡착가스가 많이 침투되기 어렵고, 또 실질적으로 결정체 크기가 응집체 크기보다 클 수 없기 때문인 듯하다.

사실 고온에서 하소시킨 분말의 크기는 그림에서 알 수 있는 바와 같이 milling에 의해 현저하게 감소된다. 또 milling한 BET 비표면적 측정데이터(그림 6)를 가지고 실험방법의 식 (2)로 하소온도에 따른 BET 입자크기들을 계산하면 그림 7의 XRD결정체크기와 비교적 일치된 값들이 얻어지는데, 이것은 하소분말이 isometric crystallite로 구성되어 있음을 나타낸다. 한편, 그림에서 입자크기가 하소온도에 따라 증가하는데, 이것은 고온으로 갈수록 입자성장이 크게 일어나는 것을 나타낸다. 사실 milling하고 체가름한 후의 BET입자크기는 700°C의 19nm로부터 1000°C에서는 84nm로 점차 성장하였다.

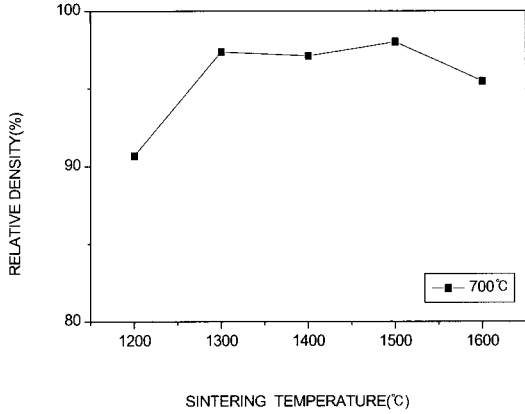


그림 9. 소결온도에 따른 상대밀도 변화.

Fig. 9. Relative density as a function of sintering temperature.

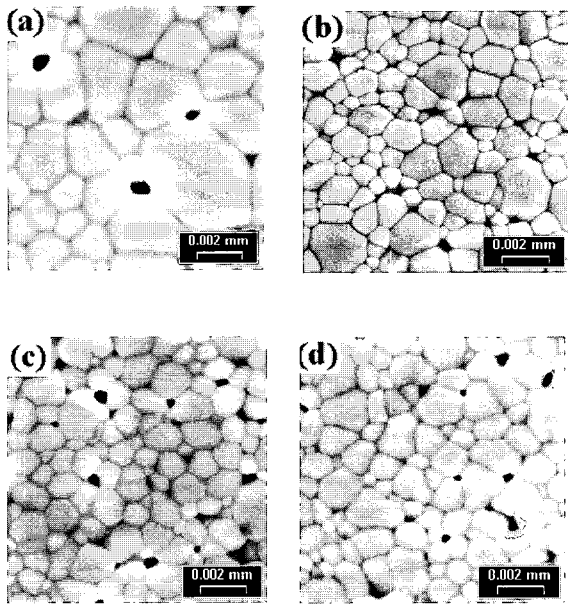


그림 10. 하소온도에 따른 1500°C 소결체 시편들의 SEM사진. (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C, (d) 900°C

Fig. 10. SEM micrographs of the specimens sintered at 1500°C with different calcination temperatures.

또 입자크기와 입자의 morphology를 직접적으로 살펴보기 위해 milling한 분말의 TEM사진측정을 행하였는데, BET법과 XRD-LB법에서 구한 입자크기와 거의 일치하는 입자크기를 나타냈으며, 하소온도가 증가함에 따라 입자가 성장됨을 관찰할 수 있었다.

3.2 소결특성

앞에서 oxalate공침법으로 합성된 분말을 사용하여 소결체를 만들 경우, 소결에 미치는 공정변수들의 영향을 살펴보기 위해 하소온도 및 소결온도를 변화시켜 미분말의 소결특성을 조사하였다.

그림 8에는 하소온도를 결정하기 위해 600~1000°C에서 하소시킨 후 제거된 분말에 대해 성형압력을 2000kg/cm²으로 고정시키고, 1200~1600°C의 소결온도에서 5시간 소결시킨 소결체의 상대밀도값을 나타낸다. 600°C에서는 낮은 밀도값을 보여주다가 700°C에서 가장 높은 밀도값을 보여주며, 하소온도가 증가할수록 대체적으로 밀도값이 낮아지는 경향을 나타내고 있다. 이는 앞의 TG/DTA 및 XRD분석에서도 알 수 있었듯이 700°C영역에서는 열분해 및 고용체형성이 완료된 상황이며, BET, XRD-LB, TEM사진분석에서 관찰하였듯이 입자크기가 작아 분말활성도가 높은 상태로서 소결시 반응성이 높아 소결을 촉진했기 때문으로 여겨진다. 따라서 Gd₂O₃ doped CeO₂분말의 하소온도는 700°C가 적당할 것으로 사료된다.

그림 9에는 700°C에서 하소시킨 후 제거된 분말을 사용하여 소결온도를 1200~1600°C로 변화시켜 5시간 소결시킨 소결체의 상대밀도값을 나타낸다. 1300°C이상에서 소결할 경우 95% 이상의 높은 상대밀도를 보이는데, 이와 같은 낮은 소결온도에서의 높은 소결밀도값은 대부분의 문헌에서 보고된 값들보다 200°C이상 낮은 온도에서 관측되는 것이다 (ref. 19의 Table 1 참조[19]).

그림 10에는 600~900°C까지 온도변화를 주어 하소시킨 분말을 사용하여 1500°C에서 5시간 소결시킨 소결체의 내부 SEM사진을 나타낸다. 600°C에서 하소시킨 분말로 만든 소결체는 치밀화가 일어나기 전에 조대화가 일어난 듯하며, 700°C에서 하소시킨 것은 입계에 기공이 적고, 결정립의 크기가 0.5~2μm로 치밀화가 잘 일어난 것으로 여겨진다.

또한 800°C, 900°C에서 하소시킨 분말로 만든 소결체는 결정립의 크기가 700°C의 것 과 비슷하며, 입계근처에 기공이 분포하고 있음을 알 수 있다.

이는 700℃에서 하소시킨 분말이 800, 900℃에서 하소시킨 분말보다 분말크기가 작기 때문에 큰 표면에너지를 가지고 있어 빠른 치밀화와 입자성장을 일어나게 하는 것으로 생각되어 진다. 즉, 800℃, 900℃의 소결체는 700℃보다 치밀화 속도가 느리기 때문에 성형시 내부에 잔존하였던 기공이 소결하는 동안 미처 빠져 나가지 못해 입계에 머무르는 것이고, 또 결정립 성장이 늦기 때문에 결정립 크기는 700℃와 비슷해진 것으로 생각되어 진다. 0.07 μ m와 0.02 μ m의 CeO₂ 분말을 가지고 그 소결특성을 면밀히 조사한 Inaba 등[20]의 실험결과에서도 작은 입자를 가진 분말이 치밀화속도와 결정립 성장율이 빠름을 나타내고 있다.

4. 결 론

산소이온전도체 10mol% Gd₂O₃ doped CeO₂의 미분말을 oxalate 공침법으로 제조하고, 그 미분말 특성 및 소결특성을 조사하여 다음과 같은 실험결과를 얻었다. 그 결과, oxalate 공침법으로 특성이 우수한 미분말을 성공적으로 합성할 수 있었으며, 그 분말의 소결특성이 우수함을 알 수 있었다.

1. oxalate 공침물은 150m²/g의 비표면적을 가지며, 입자크기가 약 5.5nm인 미세한 구형의 1차입자이었다. 또한 그 공침물은 300℃근처에서 oxalate 분해가 일어났으며, 400℃가 되기 전에 산화물이 생성되었다.

2. milling후의 비표면적은 milling전에 비해 상당히 증가하였는데, 700℃에서는 25.1m²/g에서 41.8m²/g으로, 1000℃에서는 5.5m²/g에서 9.8m²/g으로 증가한 것이 관찰되었으며, 하소온도가 증가할수록 입자크기가 상당히 증가함을 확인하였다.

3. 미분말의 하소온도는 700℃가 적합하였으며, 소결온도 1300℃에서 97%의 높은 상대밀도값을 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 동의대학교 RCEC 연구센터의 지원에 의해 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] W. L. Worrell, "Oxide Solid Electrolytes", in Solid Electrolytes, Ed. S. Geller, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, p.143, 1977.
- [2] R. T. Dirstine, R. N. Blumenthal, and T. F. Kuech, "Ionic conductivity of calcia, yttria, and rare earth-doped cerium dioxide", J. Electrochem Soc., Vol. 126, p. 264, 1979.
- [3] H. Arai, T. Kunisaki, Y. Shimizu, and T. Seiyama, "Electrical properties of calcia-doped ceria with oxygen ion conduction", Solid State Ionics, Vol. 20, p. 241, 1986.
- [4] H. Yahiro, T. Ohuchi, K. Eguchi, and H. Arai, "Electrical properties and microstructure in the system ceria-alkaline earth oxide", J. Mater. Sci., Vol. 23, p. 1036, 1988.
- [5] R. Gerhardt-Anderson and A. S. Nowick, "Ionic conductivity of CeO₂ with trivalent dopants of different ionic radii", Solid State Ionics, Vol. 5, p. 547, 1981.
- [6] H. Yahiro, Y. Eguchi, K. Eguchi, and H. Arai, "Oxygen ion conductivity of the ceria-samarium oxide system with fluorite structure", J. Appl. Electrochem., Vol. 18, p. 527, 1988.
- [7] K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue, and H. Arai, "Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells", Solid State Ionics, Vol. 52, p. 165, 1992.
- [8] G. B. Balazs and R. S. Glass, "AC Impedance studies of rare earth oxide doped ceria", Solid State Ionics, Vol. 76, p. 155, 1995.
- [9] K. Haberko, "Characteristics and sintering behaviour of zirconia ultrafine powder", Ceramurgia International, Vol. 5, p. 148, 1979.
- [10] A. Roosen and H. Hausner, "The Influence of Processing Conditions on Sintering Behaviour of Co Precipitated Calcia-stabilized Zirconia Powders", in Ceramic Powders, ed. P. Vincenzini, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, p. 773, 1983.

- [11] K. Higashi, K. Sonoda, H. Ono, S. Sameshima, and Y. Hirata, "Synthesis and Sintering of rare-earth-doped ceria powder by the oxalate coprecipitation method", *J. Mater. Res.*, Vol. 14, p. 957, 1999.
- [12] W. W. Wendlandt, "Thermal decomposition of scandium, yttrium and rare earth metal oxalates", *Analyt. Chem.*, Vol. 30, p. 58, 1958.
- [13] R. P. Agrawala and M. C. Naik, "Kinetics of decomposition of yttrium cerous and zirconyl oxalates", *Analyt. Chem. Acta*, Vol. 24, p.128, 1961.
- [14] W. W. Wendlandt, T. D. George, and G. R. Horton, "The thermal decomposition of thorium(IV), uranium(IV), and the rare-earth metal (III) oxalate hydrates", *J. Inor. Nuel. Chem.*, Vol. 23, p. 273, 1961.
- [15] C. Duval, *Inorganic Thermogravimetric Analysis (2nd Ed.)*, Elsevier, Amsterdam, 1963.
- [16] V. V. Subba Rao, R. V. G. Rao, and A. B. Biswas, "Thermogravimetric analysis of La, Ce, Pr and Nd oxalates in air and in carbon dioxide atmosphere", *J. Inor. Nuel. Che.*, Vol. 27, p. 2525, 1965.
- [17] K. Huang, M. Feng, and J. B. Goodenough, "Synthesis and electrical properties of dense $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 81, p. 357, 1998.
- [18] A. Overs and I. Riess, "Properties of the solid electrolyte gadolinia-doped ceria prepared by thermal decomposition of mixed cerium-gadolinium oxalate", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 65, p. 606, 1982.
- [19] J. V. Herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, and M. Dokiya, "Fabrication and sintering of fine yttria-doped ceria powder", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 80, p. 933, 1997.
- [20] H. Inaba, T. Nakajima, and H. Tagawa, "Sintering behaviors of ceria and gadolinia-doped ceria", *Solid State Ionics*, Vol. 106, p. 263, 1998.