

## 공침법으로 제조된 Yttria Doped Ceria 분체의 건조방법에 따른 입자특성 고찰

변윤기 · 이상훈\* · 최성철<sup>†</sup>

한양대학교 세라믹공학과

\*대한광업진흥공사 기술연구소

(2003년 5월 12일 접수; 2003년 7월 25일 승인)

## The Effect of Dry Methods for Synthesized Yttria-doped Ceria by Co-precipitation

Yun-Ki Byeun, Sang-Hoon Lee,\* and Sung-Churl Choi<sup>†</sup>

Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

\*Technology and Research Institute of KORES, Seoul 156-706, Korea

(Received May 12, 2003; Accepted July 25, 2003)

### 초 록

나노 분체 합성에 있어서 합성된 분말은 건조공정을 거치면서 강한 응집이 일어난다. 이에 본 실험은 이런 강한 응집 현상을 막기 위해서 동결건조를 이용하였다. 질산세륨(III)과 질산이트륨(III)을 사용하여 공침법으로 나노크기의 이트리아 도핑 세리아(Yttria-Doped Ceria, YDC) 분체를 합성하였다. 침전된 YDC 분체를 80°C 24시간 열풍건조 하였으며, 동시에 -40°C, 30 mtorr에서 72시간 동결건조하여 그 특성을 조사하였다. 하소온도에 따른 공침물의 결정자(crystallite)의 크기와 격자상수를 XRD를 통하여 분석하였다. 세리아의 격자상수는 이트리아를 도핑 됨에 따라 줄어들었는데, 700°C에서 하소한 YDC 분체의 격자상수는 5.401683 Å이다. 하소한 분말의 결정체의 크기를 XRD-LB법으로 계산하여 하소온도에 따른 결정자의 크기 변화를 조사하였다. 하소하여 얻어진 분말의 크기와 형상을 TEM과 SEM을 이용하여 건조에 따른 특성을 응집입자의 특성을 확인하였다. 동결건조하여 얻은 분말의 1차 입자의 크기는 평균 17 nm의 작고 균일한 입자를 얻을 수 있었다. 이것은 열풍건조에 비해서 약한 응집과 균일한 응집구조를 가지고 있기 때문인 것으로 분석되었다.

### ABSTRACT

In synthesis of nano powders, the hard agglomeration for the synthesized powders occurred during the drying processing. In order to avoid hard agglomeration in particles the freeze drying process was used in this experiment. We fabricated the Yttria-Doped Ceria (YDC) nano powder by co-precipitation. Starting materials used in experiments were the cerium(III) nitrate and yttrium(III) nitrate solution with di-water, which two solutions were mixed and then the precipitated hydroxides were prepared for adding sodium hydroxide. The co-precipitated powders were dried by the thermal drying at 80°C for 24 h and by freeze drying at -40°C, 30 mtorr for 72 h. The lattice parameter and crystallite size as a function of calcination temperature was characterized by XRD analysis. The lattice parameter of YDC was decreased with addition amount of yttrium and was estimated as 5.401683 Å at 700°C. Crystallite size were calculated by XRD-LB method, and morphologies were confirmed with the observation of TEM and SEM. The freeze dried YDC powders had medium diameter of 17 nm with more uniform size distribution than the thermal dried YDC powders, which were mainly ascribed to the difference of agglomerates formation during drying stage.

**Key words :** Yttria-doped Ceria, Co-precipitation, Freeze drying, Agglomeration

### 1. 서 론

세리아(CeO<sub>2</sub>)는 Si 집적회로 공정상의 Shallow Trench Isolation Chemical Mechanical Polishing (STI CMP)용 연마제 및 유기합성의 촉매로 사용되며, 특히 높은 이온 전도성 때문에 고체 연료전지 전해질과 산소센서로 사용되는 재료이다.<sup>1,2)</sup> 그 중에서 저온형 고체 연료전지로 사용

되는 세리아계는 지르코니아계에 비해 작동 온도가 낮고, 상대적으로 높은 이온 전도도를 가지고 있어 그 응용성에 대한 연구가 활발하다. 최근 연구는 불순물 첨가제에 따른 효과, 낮은 작동온도, 높은 이온 전도도에 대한 연구들이 많이 발표되었다.<sup>3,5)</sup> 세리아의 이온전도도를 높이기 위한 노력으로 나노 결정립을 갖는 소결체를 제조하고 있으며,<sup>6,7)</sup> 이는 입계에 의한 carrier 이동 장벽효과를 감소시킨다고 보고된 바 있다.<sup>8)</sup> 나노 결정립을 제조하기 위해서는 출발단계부터 나노크기의 세리아 분말의 확보가 시급하며, 나노 크기의 CeO<sub>2</sub> 원료분말의 합성법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는 실정이다. 대표적으로

<sup>†</sup>Corresponding author : Sung-Churl Choi

E-mail : choi0505@hanyang.ac.kr

Tel : +82-2-2290-0505 Fax : +82-2-2291-6767

고상법,<sup>4)</sup> 수열합성법,<sup>10)</sup> oxalate 공침법,<sup>14)</sup> Pechini법<sup>22)</sup> 등에 대해 보고된 바 있다.

특히 공침법은 고상합성법에 비하여 아주 낮은 하소온도를 가지고 있으며 높은 균질성과 균일한 입자크기의 나노 분말을 얻을 수 있는 방법이다. 이런 공침법은 용해도가 높은 질화물 또는 염화물 계열의 전구체를 이용하여 금속이온과 용액내 수산화이온(OH<sup>-</sup>)과 반응시켜 핵 생성 후 침전된 공침물을 열처리하여 결정화시켜 얻는 방법으로 핵 생성 시 원하는 이온끼리 반응시키기 때문에 고순도의 분말을 얻을 수 있으며 최초 핵 생성은 수 나노크기로 생성되기 때문에 여러 가지 조건에서 입자크기와 입자모양을 조절할 수 있다. 또한 공침법은 다른 습식 합성법에 비해 공정이 간단하고 적은 비용으로 나노크기의 고순도의 균일한 분말을 얻을 수 있어 공업적으로 응용 가능하다.<sup>17)</sup> 그러나, 이러한 합성연구는 CeO<sub>2</sub> 단상제조에 대한 연구결과가 대부분이며, 합성된 순수 CeO<sub>2</sub> 단상의 이온전도성을 향상시키기 위해 3가 희토류 원소의 첨가가 부득이 필요한 실정이다. 이를 위해 본 연구에서는 공침법을 이용하여 3가 희토류 원소 중 대표적인 첨가물인 이트륨을 도핑시킨 세리아를 합성하고자 한다.

합성된 공침물은 건조과정을 거치면서 입자간 강한 응집이 일어난다. 이런 강한 응집현상은 모세관력에 기인하는데, 입자사이에 있는 모세관력에 의해 입자 내부의 액상이 표면층으로 이동한다. 이때 강한 모세관력에 의해 입자간 응집이 일어난다. 응집체의 크기는 입자간에 작용하는 힘, 즉 모세관력과 표면장력의 크기에 따라 다르기 때문에 응집된 입자는 균일한 입자를 얻기 힘들다.<sup>9)</sup> 이로 인해 하소공정을 거치면 10~100배가 넘는 큰 입자나 불균일한 입자크기로 성장할 수 있으며, 습식 용액법으로 나노분말을 얻기 위해서는 건조공정의 개선과 건조 시 발생하는 입자응집과 비정상 입자 성장으로 인한 분균일한 입자가 생성되는 것을 막아야 되며 이 때문에 동결건조나 초임계 건조와 같은 약한 응집을 유도할 수 있는 건조공정의 필요성이 대두되고 있다.<sup>11-13)</sup>

이에 본 실험은 비교적 공정이 간단하고 균일한 화합물을 얻을 수 있는 공침법을 이용하여 YDC 분말을 합성하여 건조방법을 달리하여 제조한 분말의 물리·화학적 특성을 비교하여 각 분말의 응집에 대한 특성을 고찰하고 습식법으로 제조된 공침물의 건조공정이 나노분말제조에 어떠한 영향을 미치는지 확인하고자 한다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 공침법으로 YDC 분말을 합성하기 위하여 질산세륨옥수화물(Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O, 99.99%, Kanto Chemical)와 질산이트륨옥수화물(Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O, 99.9%, Aldrich)를 출발물질로 사용하였다. 최대 전도도를 갖는다

고 알려진 Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> 조성으로 맞추기 위해 질산세륨과 질산이트륨의 몰비를 4:1로 칭량하여 2차 증류수(deionized water)에 용해시켰으며,<sup>3)</sup> 전체 혼합용액의 농도를 0.1몰로 조정하였다. 이후, 0.1몰 혼합용액에 0.4몰 수산화나트륨(NaOH, 96%, Yakuri) 용액을 첨가하여 공침반응을 진행시켰다. 공침반응시 혼합용액의 수소이온농도는 pH 14로 조절하였고, 교반속도는 2000 rpm으로 하여 6시간 교반하였으며, 교반 후 24시간 동안 침전시켰다. 수용액의 수소이온농도를 중성영역까지 낮춘 후에 2차 증류수로 여러 번 세척하였다. 이렇게 얻어진 공침물을 -40°C, 30 mtorr에서 72시간 동결건조, 또는 80°C 24시간 열풍건조 하였다. 건조분말의 결정화를 위해 400~700°C에서 1시간동안 하소를 행하였으며 이때 승온 속도는 10°C/min로 고정하였다.

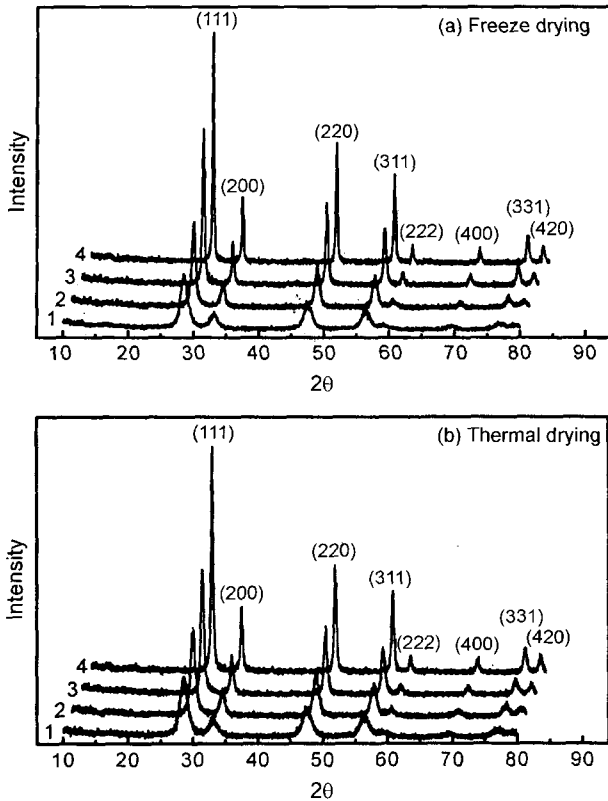
하소온도에 따른 공침분말의 상 분석과 결정자의 크기 등에 관한 정보를 알기 위하여 X-선 회절(XRD, Rint 2000, CuKα, Rigaku, Japan) 패턴을 이용하여 분석하였다. 이때 측정 조건은 2θ=10~80°에서 0.014°/step으로 측정하였다. XRD 값의 신뢰성을 가지기 위해서 SiO<sub>2</sub> 표준시료를 사용하여 2θ 값을 보정하여 측정하였다. 결정자 크기(crystallite size)는 XRD-LB (X-Ray Diffraction Line Broadening)법으로 계산할 수 있는데, 아래와 같은 Scherrer식을 이용하였다.

$$D=0.89\lambda/(\beta \cos \theta)$$

여기서 D는 계산된 결정자 크기[nm]이며 측정된 면은 (111)이다. 0.89는 Scherrer 상수이며, λ는 X-ray 선원의 파장으로 CuKα(0.15405 nm), β는 XRD 피크의 반가폭 [Radian], θ는 Bragg 각 [degree]을 각각 나타낸다. 그리고 하소된 분말의 형상과 실제 크기를 투과전자현미경(TEM, JEM-2010, Jeol, Japan)으로 분석하였다. 이때 사용된 가속전압은 200 kV이었다. 응집된 분말의 특성을 관찰하기 위해서 0.8 mm 불을 이용하여 40시간 밀링한 후 전계 주사전자현미경(FE-SEM, JEM-63330F, Jeol, Japan)을 이용하여 제조된 분말의 형상과 응집상태를 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

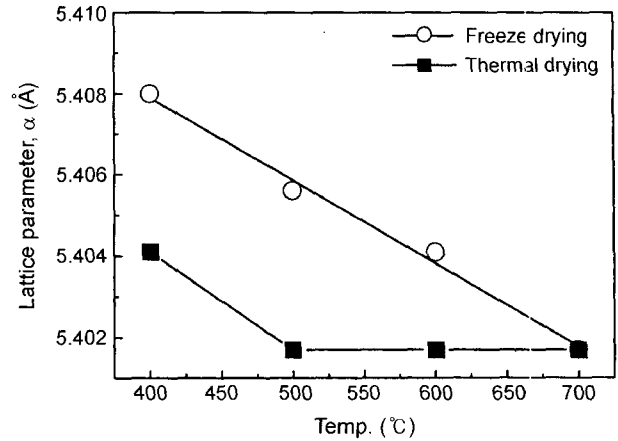
분말의 결정학적 정보를 얻기 위해서 분말 XRD pattern을 측정하였으며 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1은 수산화물 공침물을 동결 건조와 열풍건조하여 얻은 분말을 하소온도에 따라 XRD 분석결과를 나타내었다. 회절강도를 이용하여 여러 결정면에 대한 상대강도를 측정 한 결과 건조방법과 측정 범위의 하소온도에 상관없이 CeO<sub>2</sub> 형식구조와 같은 결정구조를 가지고 있었다. 그리고 공침 합성시 침전제로 사용된 NaOH에 의해 생성되는 NaNO<sub>3</sub>와 다른 불순물들이 같이 침전되는 경우가 있다. 하지만 NaNO<sub>3</sub>는 pH 5~8 부근에서 해리가 잘 되기 때문



**Fig. 1.** X-ray diffraction patterns of yttria-doped ceria powder by co-precipitation followed by (a) freeze drying and (b) thermal drying; The numerical order of XRD in both figures correspond to the calcination temperature at (1) 400°C, (2) 500°C, (3) 600°C, and (4) 700°C, respectively.

에 이온으로 존재하게 된다. 그러므로 중성영역에서 세척하여 Na와 같은 불순이온이 제거된다. 그리고 도핑을 위해 첨가된 이트륨은 하소과정을 거치면서  $Y_2O_3$ 으로 석출될 수 있지만, 분석결과 검출되지 않았다.

공침법으로 합성하여 건조한 분말은 비정질 상태의 구조를 가지고 있으며, 하소 과정을 통해 비정질구조에서 장 범위 규칙을 가지는 결정화 과정을 거치게 된다. 이때 합성된 공침물의 원자는 격자를 형성하면서 재배열이 일어난다.<sup>21)</sup> 또한 하소온도에 따라서 격자상수 값이 변화하게 되는데, 이런 이유는 결정화가 일어면서 ceria 자리에 yttrium 이온이 도핑 되면서 격자상수 값이 변하게 된다. 이때 도핑 양에 따라서 일정한 격자 값을 가지게 된다.<sup>18)</sup> 그러므로 하소온도에 따른 격자상수 값의 변화는 고용체의 고용량에 대한 정량분석이 가능하다. 이것을 확인하기 위해서 측정된 XRD 분석결과를 토대로 격자상수를 계산하여 Fig. 2에 나타내었다. 계산결과 700°C에서 하소한 분말 모두 일정한 값(5.401683 Å)을 가지고 이것은 20 mol%의 YDC 분말의 격자상수이며, 이런 값은 다른 연구결과와 일치하는 부분이다.<sup>5,14,15)</sup> 순수한  $CeO_2$ <sup>19)</sup>(5.41134 Å)의 비해 작은 값을 가지는데, 이는 H. Hayashi의 simulation



**Fig. 2.** The change of the lattice parameter of yttria-doped ceria powder calculated from the XRD peak intensity of (311) plane as given in Fig. 1.

연구결과<sup>18)</sup>에서 나타나듯이, 이트륨이온이 세리아에 도핑되는 다른 이온들보다 작기 때문에 격자 내에서 상대적으로 8배위 Y-O 결합력이 강하게 작용하는 것으로 사료된다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 열풍건조한 분말은 500°C 이상의 하소온도에서 더 이상 격차가 줄어들지 않았다. 하지만 동결건조한 분말의 결정격자는 거의 선형적으로 줄어들다가 700°C에서 열풍건조한 분말의 격자 값과 같은 값을 가진다. 이런 결과는 열풍건조한 분말은 500°C 이상에서 격자 재배열보다는 성장이 주로 일어나는 것으로 판단된다. 이에 비해 동결건조한 분말은 700°C까지 재배열과 성장이 동시에 일어나는 것으로 사료된다. 이렇게 건조방법에 의해 하소온도에 따른 격자상수 값의 차이는 건조된 입자의 크기와 분포가 격자재배열과 성장에 밀접한 영향을 가지는 것으로 고려된다.

하소온도에 따른 결정자 크기(crystallite size)를 확인하기 위해서 XRD-LB(X-Ray Diffraction-Line Broadening)법을 이용하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 계산된 결정자의 크기는 하소온도에 따른 격자크기에 있어서 열풍건조한 분말은 500°C 기준으로 결정자의 크기가 더욱 큰 증가율을 보이는 반면, 동결건조한 분말의 결정자의 크기는 하소 온도에 따라 일정한 값으로 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

XRD-LB법으로 계산된 결정자 크기와 형상을 확인하기 위하여 TEM을 이용하여 관찰하였다. Fig. 4는 동결건조와 열풍건조하여 700°C에서 각각 하소한 분말을 TEM으로 관찰한 결과를 나타내었다. 측정 결과, 동결건조한 분말의 1차 입자(primary particle) 크기는 평균 17 nm로 계산되었으며, 그에 반해 열풍건조한 분말의 크기는 평균 35 nm이었다. 또한 열풍건조한 분말의 1차 입자의 크기가 균일하지 않으며 20-60 nm의 크기로 분포되어 있다. 하지만 이에 반해 동결건조한 1차입자 크기가 20 nm 내의

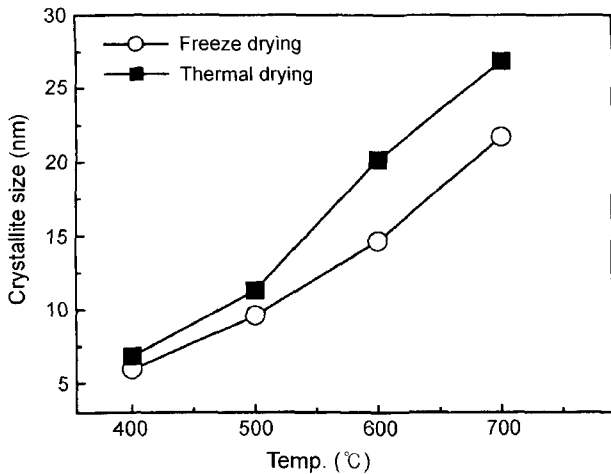


Fig. 3. The calculated crystallite sizes of the dried powders versus calcination temperature. The reference for calculation is XRD peak intensity of (111) plane, as given in Fig. 1.

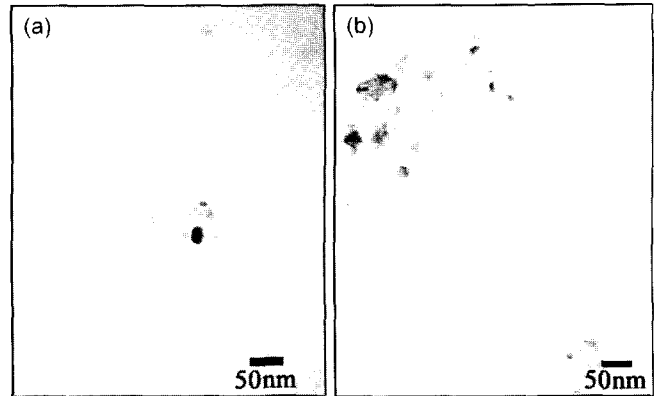


Fig. 4. Transmission electron microphotographs of (a) freeze-dried and (b) thermal-dried powders followed by calcination at 700°C, 1 h.

의 크기로 상당히 균일한 1차 입자를 가지고 있는 것으로 확인되었다. 이것은 건조방법에 따라 입자의 응집형태가 다르며, 이런 입자가 하소과정을 거치면서 격자 재배열과 성장이 일어나는 것을 고려될 때, 동결건조와 열풍건조에 의한 원자의 재배열과 성장의 지배기구가 다르기

때문에 열풍건조한 입자는 강한 응집으로 이루어져서 하소과정을 거치면서 성장하여 Fig. 4(d)와 같이 동결건조한 분말에 비해 응집입자가 크며 불 균일한 분포를 가진 분말이 생성되었다.

건조 방법에 따른 응집된 입자의 상태를 확인하기 위해서 SEM으로 응집입자(agglomerate particles)의 미세표면을 관찰하여 Fig. 5에 나타내었다. 하소된 분말을 알코올에 분산시킨 후 유리판에 떨어뜨려 용매를 급격히 증발

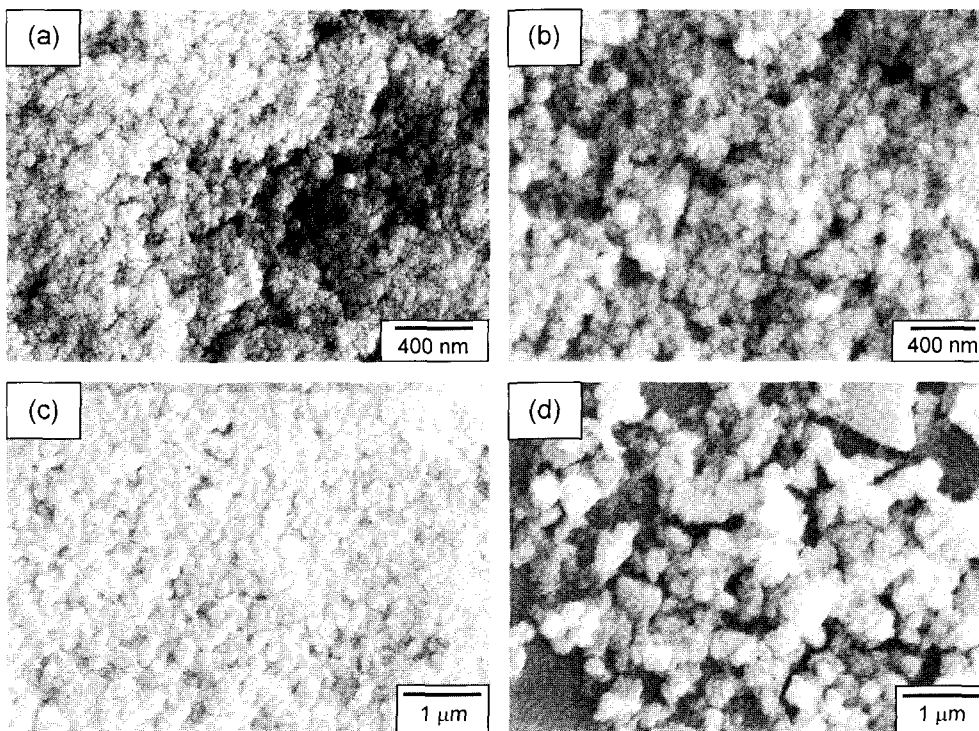


Fig. 5. SEM photographs of YDC powders before (a) & (b), and after calcination (c) & (d); Images in (a) & (c) were captured for freeze-dried powders and images in (b) & (d) for thermal-dried powders, respectively. Calcination was performed at 700°C for 1 h.

시켜 얻은 샘플을 5분 동안 백금(Pt) 코팅하여 관찰하였다. 건조한 수산화물 입자들의 크기는 동결건조한 분말의 응집입자가 열풍건조한 응집입자 보다 작고 균일하며, 700°C에서 하소한 분말을 관찰하면 동결건조한 분말은 Fig. 5(c)와 같이 비슷한 크기로 응집이 일어났지만, 열풍건조한 분말은 150~400 nm의 크기로 응집된 것을 확인할 수 있고 입자도 불 균일하게 분포되어 있는 것으로 확인되었다. 이것은 동결건조한 입자의 응집에 있어서 1차 입자크기와 균일성이 크게 작용하는 것으로 확인되었다. 이와 같은 현상이 소결의 입자성장과 유사한 거동을 보인다고 가정한다면, Coble<sup>16)</sup>의 연구결과에서 나타나듯이, 입자크기가 서로 다른 입자의 표면확산은 입자크기가 작은 입자가 빠르게 나타나며 이로 인하여 작은 입자는 큰 입자에 종속되어 큰 입자가 연속적으로 성장하여 비정상 입자 성장을 가져온다. 하지만 입자크기가 균일한 것은 입자 상호간의 표면확산 속도가 비슷하기 때문에 같은 온도에서 상대적으로 성장 속도가 느려지게 된다.<sup>16)</sup>

그리고 같은 공침물이 하소온도에 따라서 상이한 결과를 얻은 것은 동결건조와 열풍건조로 인한 입자응집이 다르기 때문인 것으로 판단된다. 열풍건조는 건조과정 중에 일어나는 입자간의 이동 즉, 모세관력에 의한 액체 유동이 생겨 입자 사이에 있는 물의 장력으로 인한 이동으로 합성된 공침물이 1차 응집을 하게 되며, 건조속도가 떨어지는 Falling Rate Period (FRP)가 끝나는 단계에서는 응집된 공침물이 열에 의해 더욱 강한 응집이 이루어지기 때문에 하소온도에 따라 격자 재배열과 결정립 성장이 동결건조한 분말보다 빠르게 진행되는 것으로 판단된다.<sup>13)</sup> 이것을 하소온도에 따른 격자상수 변화 결과로 확인할 수 있었다. 열풍건조한 분말은 강한 응집으로 인하여 불균일한 크기의 응집입자를 생성하고 이로 인하여 비정상 성장을 하는 결정립이 생성된 것으로 고려된다. 열풍건조에서는 이런 강한 응집을 막기 위해서는 표면장력이 작은 용매를 사용한다면 입자응집이 약하게 이루어질 것으로 예상된다. 그리고 동결건조는 용매가 어는점 이하의 온도에서 진행되어 고체가 되기 때문에 액체유동에 의한 입자 이동이 일어나지 않는다.<sup>20)</sup> 이 때문에 동결건조에 의한 입자응집은 물리적인 응집에만 영향을 받게 되기 때문에 열풍건조에 비해 응집력이 약하며, 균일한 입자가 생성될 수 있는 최적의 조건이 된다. 그러므로 공침물은 동결건조로 인하여 약한 응집체를 형성하고, 이 응집체는 하소과정에서 재배열과 성장이 동시에 일어나며 이로 인하여 응집입자가 작고 균일한 크기분포를 얻을 수 있었다. 이런 결과는 J. V. Herle<sup>14)</sup> 등의 연구에서 응집입자 크기에 따른 소결특성에 관한 연구에서 응집입자가 작으면 낮은 온도에서 높은 소결밀도를 얻을 수 있다고 보고되었다. 이는 난 소결성 재료인 CeO<sub>2</sub>의 소결온도를 1400°C까지 낮출 수 있을 뿐만 아니라, 저온에서 높은 소결 밀

도를 얻을 수 있다고 보고되었다. 이에 본 실험에서 동결건조로 얻어진 나노 크기의 YDC 분말은 높은 소결성을 가질 것으로 예상되며, 저온에서 높은 밀도를 가지는 소결체를 얻을 수 있기 때문에 전극으로 사용되는 물질과 동시에 소결도 가능할 것으로 기대하고 있다. 그러므로 분말제조에 있어서 건조공정이 최종 분말 특성에 큰 영향을 끼치며 균일한 입자의 제조를 위해서는 동결건조와 같은 건조공정의 개선이 무엇보다도 중요한 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 산소이온 전도도가 좋은 것으로 알려진 Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> 조성을 공침법으로 제조하였으며 제조한 공침물을 건조방법과 하소온도에 따른 입자 응집에 대한 특성을 조사하였다. 건조방법에 따른 분말의 특성은 액체유동에 의한 입자응집과 큰 상관관계를 가지는 것으로 고려된다. 이는 하소과정 중에 나타나는 비정상 성장과 같은 불균일한 1차 입자가 생성되는 것을 TEM 결과로 확인하였다. 또한 하소온도에 따른 격자크기 변화는 비정질 공침물이 결정화를 이루는 격자 재배열단계를 거치게 되고, 이와 동시에 성장이 일어나는 것을 결정자 크기 변화로 관찰 할 수 있었다. 또한 응집된 입자에 있어서도 동결건조한 분말은 열풍건조한 분말에 비해 균일한 응집체를 가진 것으로 분말 SEM 결과를 통해 확인되었다.

#### REFERENCES

1. H. Indaba and H. Tagawa, "Review Ceria-based Solid Electrolytes," *Solid State Ionics*, **83** 1-16 (1996).
2. H. L. Tuller and A. S. Nowick, "Doped Ceria as Solid Oxide Electrolyte," *J. Electrochem. Soc.*, **122** 255-59 (1975).
3. D. Y. Wang, D. S. Park, J. Griffith, and A. S. Nowick, "Oxygen-ion Conductivity and Defect Interactions in Ytria-doped Ceria," *Solid State Ionics*, **2** [2] 95-105 (1981).
4. R. T. Dirstine, R. N. Blumenthal, and T. F. Kuech, "Ionic Conductivity of Calcia, Ytria, and Rare Earth-doped Cerium Dioxide," *J. Electrochem. Soc.*, : *Solid-stat? Sci. and Tech.*, **126** 265-69 (1979).
5. J. V. Herle, T. Horita, T. Kawada, N. Saki, H. Yokokawa, and M. Dokiya, "Sintering Behaviour and Ionic Conductivity of Ytria-doped Ceria," *J. European Ceram. Soc.*, **16** 961-73 (1996).
6. E. R. Trejo, J. M. Sirman, Y. M. Baikov, and J. A. Kinler, "Oxygen Ion Diffusivity, Surface Exchange and Ionic Conductivity in Single Crystal Gadolinia Doped Ceria," *Solid State Ionics*, **113-115** 565-69 (1998).
7. H. L. Tuller, "Ionic Conduction in Nanocrystalline Materials," *Solid State Ionics*, **52** 165-72 (1992).
8. Y. M. Chiang, E. B. Lavik, I. Kosacki, H. L. Tuller, and J. Y. Ying, "Defect and Transport Properties of Nanocrystalline CeO<sub>2-x</sub>," *Appl. Phys. Lett.*, **69** 186-87 (1998).

9. H. Rumpf, "The Strength of Granules and Agglomerates, In: W. A. Knepper(Ed.)," Agglomeration, Wiley, New York, pp. 379-418 (1962).
10. K. Yamashita, K. V. Ramanujachary, and M. Greenblatt, "Hydrothermal Synthesis and Low Temperature Conduction Properties of Substituted Ceria Ceramics," *Solid State Ionics*, **81** 53-60 (1995).
11. T. Fukasawa, Z. Y. Deng, and M. Ando, "Synthesis of Porous Silicon Nitride with Unidirectionally Aligned Channels Using Freeze-drying Process," *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** [9] 2151-55 (2002).
12. Y. S. Kim and F. R. Monforte, "Theoretically Dese(99.9%) Polycrystalline Alumina Prepared from Cryochemically Processed Powders," *Ceram. Bull.*, **50** [6] 532-35 (1971).
13. G. W. Scherer, "Theory of Drying," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [1] 3-14 (1990)
14. J. V. Herle, T. Horita, T. Kawad. N. Saki, H. Yokokawa, and M. Dokiya, "Fabrication and Sintering of Fine Yttria Doped Ceria Powder," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [4] 933-40 (1997).
15. W. P. Dow, Y. P. Wang, and T. J. Huang, "TPR and XRD Studies of Yttria-doped Ceria/ $\gamma$ -alumina-supported Copper Oxide Catalyst," *Applied Catalysis A: General*, **190** 25-34 (2000).
16. R. L. Coble, "Effect of Particle-size Distribution in Initial-Stage Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56** [9] 461-66 (1973).
17. P. L. Chen and I. W. Chen, "Reactive Cerium(IV) Oxide Powers by Homogeneous Precipitation Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [6] 1577-83 (1993).
18. H. Hayashi, R. Sagawa, H. Inaba, and K. Kawamura, "Molecular Dynamics Calculations on Cera-based Solid Electrolytes with Different Radius Dopants," *Solid State Ionics*, **131** 281-90 (2000).
19. JCPDS card No. 34-0394, International Center for Diffraction Data.
20. M. D. Gigterink, "Advences in Technology of the Cryochemical Process," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **51** [2] 158-61 (1972).
21. C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing," 746-52, Academic Press Inc., San Diego (1990).
22. M. Mogensen, T. Lindegaard, U. R. Hansen, and G. Mogensen, "Physical Properties of Mixed Conductor Solid Fuel Cell Anodes of Doped CeO<sub>2</sub>," *J. Electrochem. Soc.*, **141** 2122-28 (1994).