

## 분산 안정성을 이용한 나노 $Y_2O_3$ - $CeO_2$ 소결체의 제조

김은정 · 이상훈\* · 최성철†

한양대학교 세라믹공학과

\*대한광업진흥공사 기술연구소

(2001년 7월 27일 접수; 2001년 8월 17일 승인)

## Fabrication of Nano $Y_2O_3$ - $CeO_2$ Sintered Body Using Dispersion Stability

Eun-Jung Kim, Sang-Hoon Lee\* and Sung-Churl Choi†

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

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

(Received July 27, 2001; Accepted August 17, 2001)

### 초 록

나노  $Y_2O_3$ - $CeO_2$  시스템의 분산안정성을 콜로이드 계면화학을 이용하여 조사하였다. 수계 슬립캐스팅으로  $Y_2O_3$ 가 첨가된  $CeO_2$ 의 성형체를 제조하였다. 분말과 유기첨가물 사이의 서스펜션의 분산안정성은 ESA를 이용한 서스펜션의 전기영동학적인 거동을 통하여 구하였다. 입자들의 이동도는 음이온계 분산제 1 wt% 첨가 시 가장 크게 향상되었다. 산성영역에서의  $Y^{3+}$  이온의 해리로 인해 슬러리의 수소이온 농도는 pH 7.0 이하로 내려가지 않았다.  $Y_2O_3$ - $CeO_2$  시스템에서 서스펜션의 최적 조건은 음이온계 분산제를 1 wt% 첨가하고 pH를 11.0으로 고정하는 것이고, 슬립캐스팅하여  $1400^\circ C$ 에서 2시간 소결하였다. 소결체는 98% 이상의 상대밀도를 나타내었으며, 표면 미세구조에서만 아니라 단면의 깊이방향에서도 Y원소의 분포가 균일하였다.

### ABSTRACT

The dispersion stability of nano  $Y_2O_3$ - $CeO_2$  system was investigated using colloid surface chemistry. Green body of  $Y_2O_3$  doped  $CeO_2$  was prepared by slip casting in an aqueous system. The dispersion stability of suspension between powders and organic additive was accomplished through electrokinetic behavior of suspension, which was done by ESA apparatus. The dynamic mobility of particles was enhanced when the anionic dispersant of the amount of 1 wt% was added. The dissolution of  $Y^{3+}$  ion in suspension occurred in the acidic region so that pH value in slurries did not move to below 7.0. In the  $CeO_2$ - $Y_2O_3$  system, optimal preparation of suspension was made after adding the anionic dispersant as the amount of 1 wt% and pH value of 11.0, and then slip-cast and sintered at  $1400^\circ C$ , 2 hrs. It appeared relative density of >98% and homogeneous distribution of Y element in depth direction as well as in the microstructure of surface.

**Key words :**  $Y_2O_3$ - $CeO_2$ , SOFC, Solid electrolyte, Dispersion stability, Dynamic mobility

### 1. 서 론

저온형 고체연료전지 전해질로서 세리아계 전해질은 지르코니아계 전해질에 비해 낮은 온도에서 작동이 가능하며, 높은 산소이온 전도도를 나타낸다. 첨가제에 따른 효과, 낮은 작동온도, 높은 산소이온 전도도에 대한 연구들이 발표되었다.<sup>1-10)</sup>  $Y_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$  등의 첨가 시  $CeO_2$ 의 산소이온 전도도 향상이 크게 나타나고, 형석구조인  $CeO_2$ 는 5%의 산소공공일 때 산소이온 전도도가 가장 높은 것으로 알려져 있다.<sup>3-6)</sup> 첨가제로  $Y_2O_3$ 를 사용하여 산소공공을 5% 생성시키기 위해서는 yttria를  $(YO_{1.5})_{0.2}(CeO_2)_{0.8}$ 의 비율로

첨가하여야 한다.

다결정질 재료에서 입계는 이온전도도에 있어서 일종의 결함으로 작용할 수 있다. 이러한 이온전도에 저해가 되는 입계효과를 배제하기 위하여 전해질의 미세구조를 단결정화 하려는 연구가 있어왔고,<sup>20)</sup> 이에 준하는 방법으로 결정립의 크기를 현재의 마이크론 수준에서 나노미터 수준으로 극미세화 하는 것이 있다. 이것이 나노상 재료이며, 단결정화된 전해질과 비슷한 특성을 나타낼 것으로 기대된다. 도핑농도에 따라서 차이는 있지만 입계는 입내에 비해 큰 저항을 나타내며 결정립을 나노크기로 제어해서 입계저항을 줄일 수 있다는 것이 밝혀져 있다.<sup>11,13)</sup> 입계저항이 입내에 비해 상대적으로 높게 나타나는 입계효과에 대한 2가지 모델 중 입계의 불순물로 인한 경우는 원료의 순도를 높임으

†Corresponding author : choi0505@hanyang.ac.kr

로서 입계효과를 제거할 수 있었으며, 공간전하 모델의 경우는 결정립 크기를 줄이고 입계와 공간전하 두께를 줄임으로서 입계효과를 제거할 수 있다. 결정립을 나노크기로 제어한 경우 입계저항이 줄어들어 bulk conduction을 나타낸다.<sup>7,11-13)</sup>

나노분말 성형체의 소결시 성형체의 구조가 치밀할수록 치밀화가 빨라짐은 물론 결정립 성장이 둔화되고, 소결과정의 시간을 상당히 줄일 수 있다. 성형밀도를 높이면 일반 성형체에서의 최종소결단계(고립기공 소멸단계)에 빠른 시간에 도달하게 되므로, 본 계의 경우에는 느린 결정립성장이 진행되어 미세조직의 조절이 가능해진다. 초미분은 초미세결정립 재료가 나타내는 다양한 물성을 나타내는데, 넓은 비표면적으로 인해 활성이 강한 장점이 있는 반면, 응집이 심하고 고밀도 성형이 어려운 단점이 있다. 따라서 성형체 제조과정에서 세라믹 미립자 서스펜션의 분산안정도를 콜로이드 계면화학을 이용하여 구하고, 고밀도이면서 균일한 미세구조를 가지는 성형체 제조법을 개발하는 것이 필요하다.<sup>14-16)</sup>

나노 분말을 이용하여 원하는 미세구조와 밀도를 갖는 소결체를 얻기 위해서는 분산제와 수소이온농도의 조절을 통해서 안정한 분산조건을 결정해야한다.  $\text{CeO}_2$ 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 출발물질의 분산 및 성형체의 미세구조를 제어하고, 소결함으로써 소결체의 미세구조와 특성을 제어할 수 있을 것이다.

본 연구에서는 나노분말을 사용하여 치밀한 성형체를 제조하여 미세구조를 제어하고 조성이 균일한 소결체를 얻기 위해, 수계시스템에서 분산제 첨가량과 수소이온농도에 따른 입자의 이동도를 조사하여 입자간의 응력 제어를 통한 분산안정 조건을 결정하였다. 분산제와 수소이온농도가 조절된 안정한 분산조건의 슬러리를 사용하여 슬립캐스팅법으로 성형한 후, 소결하여 전해질을 제조하였다. 소결체의 미세구조를 관찰하고 성분분석을 하였으며, 초기 공정에서 분산 안정성이 소결체의 고용 안정성과 미세구조에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 평균입경 60 nm, 순도 99.99%의 Cerium Oxide( $\text{CeO}_2$  Suk Gyung Chemical Co, Korea)를 사용하였다. 평균입경 60 nm, 순도 99.99%의 Yttrium Oxide( $\text{Y}_2\text{O}_3$  Suk Gyung Chemical Co, Korea)를 첨가제로 사용하였다.

분산제로는 음이온 분산제인 D-3019(1 wt% diluted solution, ammonium salt. Rhom and Haas Co. Philadelphia.

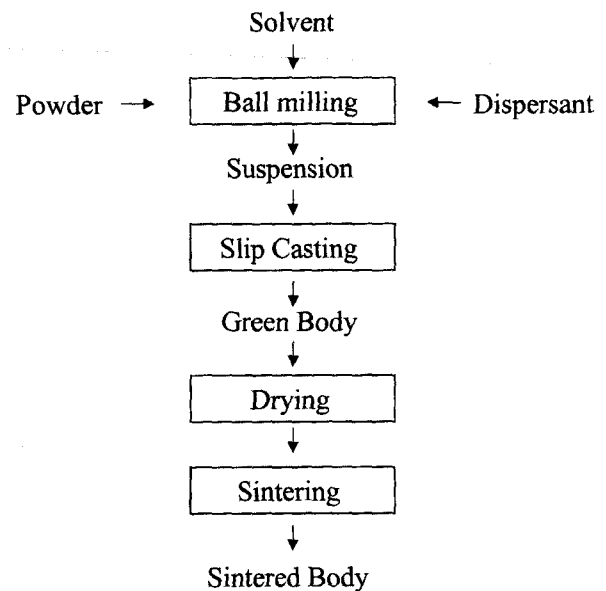


Fig. 1. Schematic of the preparation of the  $\text{Y}_2\text{O}_3$  doped  $\text{CeO}_2$  electrolyte manufactured by aqueous slip casting.

U.S.A)를 사용하였다. 용매로는 탈 이온 초정수를 사용하였다.

본 실험의 공정은 Fig. 1과 같다.

$\text{YO}_{1.5}$ 를 20 mol% 첨가시킨  $\text{CeO}_2$ 의 분산 안정성에 따른 슬러리의 특성을 관찰하였다. 분산제의 양과 수소이온 농도에 따른 슬러리의 분산안정성을 평가하기 위해서 ESA (Electrokinetic Sonic Emplitude, ESA-8000. Matec Applied Science, MA, U.S.A.)를 사용하여 입자들의 이동도를 측정하였으며 입자계면전위 분석(ESA) 결과를 토대로 분산안정성을 가진 조건을 결정하였다. 분산 안정성의 확인을 위해 Acoustosizer(Acoustosizer-II, Colloidal Dynamics, Australia)를 사용하여 입자크기를 측정하였으며 슬러리를 슬라이드글라스에 건조시켜 SEM을 이용하여 입자분포를 관찰하여 분산상태를 비교하였다.<sup>17)</sup>

수소이온농도는 암모니아로 조절하였으며 10 vol%, 15 vol%의 슬러리 제조 후 테프론링을 이용하여 슬립캐스팅 하였다. 탈형 후 70°C에서 48시간 건조시켜 성형밀도의 측정, BET 기공크기를 조사하고, 성형체의 미세구조를 확인하였다. 전기로를 이용하여 승온속도 5°C/min로 1200°C, 1300°C, 1400°C에서 2시간 소결하였다.

소결체의 미세구조를 분석하고, 성분분석을 하였다. 1  $\mu\text{m}$  다이아몬드 페이스트로 경면연마하여 EPMA(Electron Probe Micro Analyzer, JXA8900R, JEOL, Japan) 성분분석 하였고, 경면연마된 소결체를 소결온도보다 100°C 낮은 1100°C, 1200°C, 1300°C에서 1분동안 열에칭하여 SEM을 이용하여 미세구조를 관찰하였다.

수계 슬립캐스팅으로 제조된 소결체와의 조성의 균일성 비교를 위해 일축가압법에 의한 소결체를 제조하였다. IPA

(Isopropyl Alcohol)를 사용하여 24시간 동안 ball milling 한 후, 275 mesh로 체가름하여 건조로에서 하루이상 건조시켰다. 이를 지름 11 mm의 디스크형 몰드를 이용하여 30,000 psi로 일축가압성형을 하였고, 이 성형체를 1400°C에서 2시간 소결하여 EPMA 성분분석을 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 출발원료의 TEM(Transmission Electron Microscope, EM-2000EXII, JEOL, Japan) 사진이다. 구형에 가까운 형상을 보이며 평균입경은 약 60 nm이다. N<sub>2</sub> gas 흡착으로 측정한 CeO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 BET 비표면적은 13.53 cm<sup>2</sup>/g,

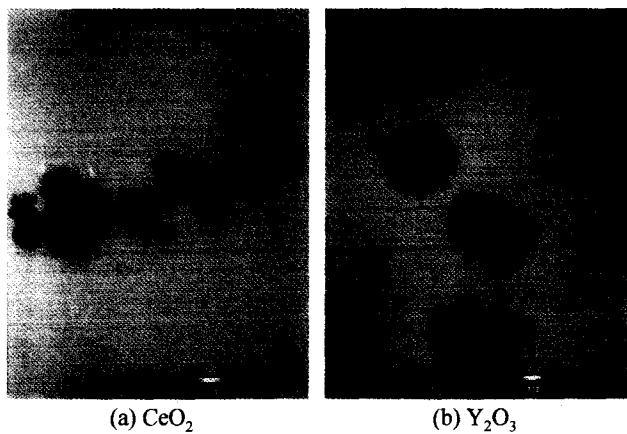


Fig. 2. Transmission electron micrographs of CeO<sub>2</sub> (× 100,000) and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (× 200,000) powders.

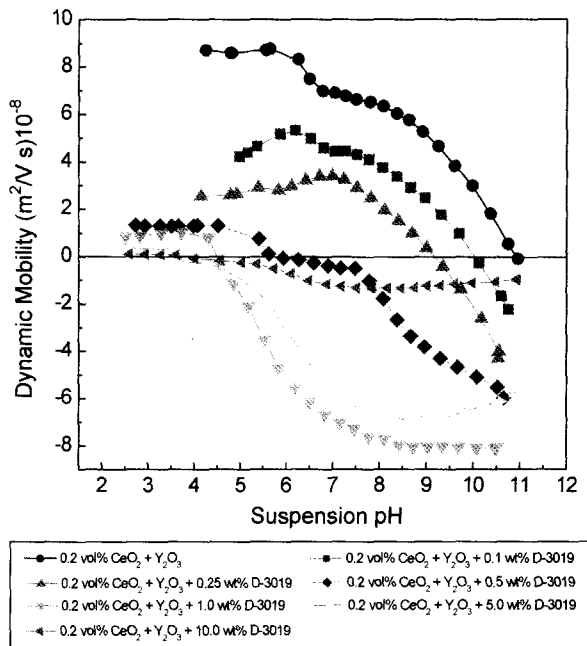


Fig. 3. Dynamic mobility change of particles as a function of pH for 20 mol% Y<sup>3+</sup> doped CeO<sub>2</sub>.

17.12 g/cm<sup>2</sup>이다.

Fig. 3은 음이온 분산제인 D-3019가 분말의 0~10 wt% 첨가되었을 때의 이동도를 나타내었다. 이 결과를 비교하면 분산안정성이 가장 큰 조건은 분산제를 첨가하지 않은 경우는 pH 6, 분산제를 첨가한 경우는 D-3019 1 wt% 첨가하고 pH 11로 조절했을 때이다. 분산제 첨가에 따라 등전점은 산영역으로 이동하고, 이동도는 D-3019 1 wt%까지는 증가하다가 이후에는 감소한다. 이는 표면에 흡착되지 못한 분산제로 인한 depletion agglomeration이 발생한 것으로 생각된다.<sup>18)</sup>

Fig. 4는 분산조건에 따른 입자크기의 분포를 나타낸 것이다.

ESA의 결과에서 분산제를 첨가하지 않고 이동도가 가장 큰 조건(pH 7(a))과 분산제를 첨가하지 않고 pH 조절을 하지 않은 경우(자연 pH(pH 8.4)(b)) 그리고 분산제를 첨가하고 이동도가 가장 큰 조건(D-3019 1 wt% 첨가후 pH 11(c)) 이렇게 3가지 조건에 대해서 Acousticsizer II를 이용하여 입자크기분포를 측정하였다. pH를 조절하여 single point 분석을 하였으며, 각각 7회 반복하여 실험한 결과를 평균치로 나타낸 것이다. D-3019 0 wt%의 pH 7과 D-3019 1 wt% pH 11로 조절한 경우는 d50이 약 94 nm이고 자연 pH의 경우는 d50이 약 450 nm이다. 분산 안정성을 위한 pH 조절을 한 경우와 하지 않은 경우의 입자크기가 5 배 이상의 차이를 보였다. 등전점과의 비교가 아닌 자연상태의 슬러리와 비교했음에도 5배 이상의 입자크기 차이를 보인다. 분산제를 첨가하고 pH를 조절한 경우와 분산제를 첨가하지 않고 pH를 조절한 경우를 비교하면 d50은 같지만 분산제를 첨가하고 pH를 조절한 경우 입자크기 분포 폭이 더 좁다.

Fig. 5는 건조된 슬러리의 주사전자현미경 사진이다. Fig. 4에서 입자크기를 비교했던 3조건에 대한 슬러리의 SEM 이미지를 보기 위하여 가열된 슬라이드 글라스에 슬러리를 떨어뜨리고 용매를 빠르게 증발시켜 관찰하였다. 이 실험은 각 조건에 따른 분산 상태를 확인하려는 것이다. Fig. 5(a, b, c)는 각각 Fig. 4(a, b, c)에 해당한다. 자연 pH(b)와 pH 조절을 통해 안정화시킨 슬러리 간의 분산정도 차이는 확연히 나타난다. (a)와 (b)를 비교하면 (a)의 경우도 상대적 분산 안정성이 있으나, (a)와 (c)를 비교하면 (c)가 분산안정성이 가장 큰 것을 확인할 수 있다.

Fig. 6은 pH에 따른 해리량이다. CeO<sub>2</sub>와 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 해리량을 pH 2, pH 3, pH 4, pH 5, pH 6, pH 7, pH 7.2, pH 7.4, pH 7.6의 조건에서 ICP(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrophotometer 138 Ultrace. Jobin Yvon. France)로 측정하였다. 염산을 사용하여 pH를 조절하였으며, 안정화를 위해 목표 pH 아래로는 내려가지 않도록 pH를 조절한 후 24시간 ball milling을 하고 다시 조절하는 방법을 택했다. 슬러리를 pH 6으로 조절하는 경우를 예를 들어

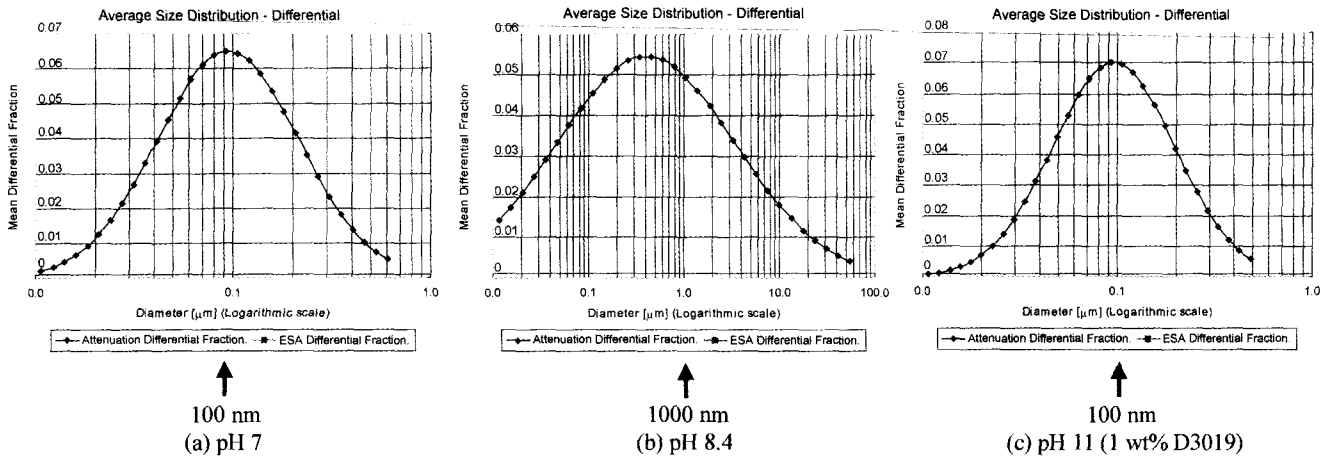


Fig. 4. The particle size distribution of  $CeO_2\text{-}Y_2O_3$  (a) pH 7 without D-3019 (b) pH 8.4 (natural pH) without D-3019 (c) pH 11 with 1 wt% D-3019.

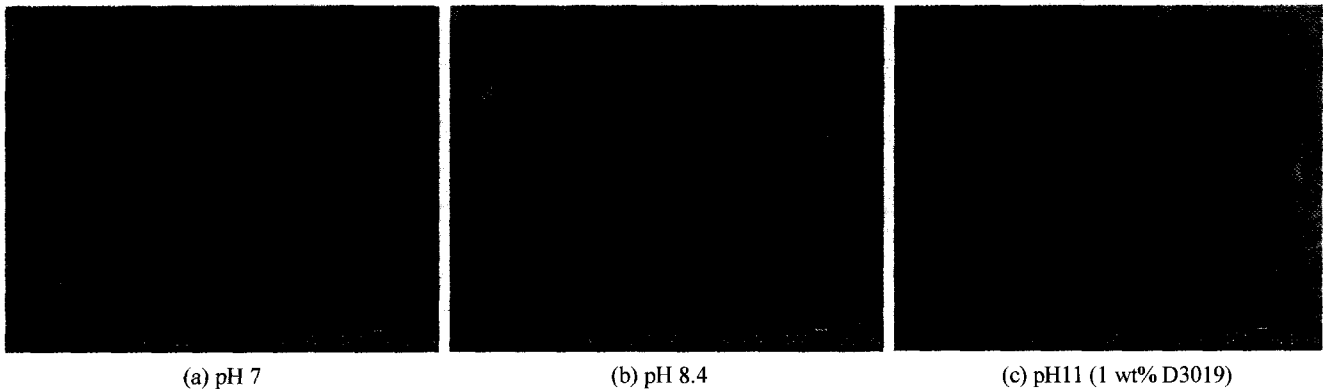


Fig. 5. SEM photographs of dried sediment  $CeO_2\text{-}Y_2O_3$  suspension (a) pH 7 without D-3019 (b) pH 8.4 (natural pH) without D-3019 (c) pH 11 with 1 wt% D-3019.

설명하면, pH 6.2 정도로 조절하고 24시간 ball milling 후 다시 조절하는 방법으로 최종적인 pH는 목표 pH로 한다. 일정 pH 아래에서는 급격한 해리량 증가가 있을 것으로 생각되기 때문에 주의하였으며, pH가 안정화되는데는 7일 이상이 소요된다.  $Y^{+3}$  이온은 pH 7.6 ~ pH 6 사이에서는 해리량이 급격히 증가하며 이후에는 증가량이 감소한다. Y 이온은 중성 영역에서 이미 해리가 시작함을 알 수 있다. 문헌상의 기록<sup>21)</sup>보다 높은 pH(중성영역)에서 해리가 시작되고 해리량도 매우 큰데 그 이유는 나노입자크기에 의한 높은 비표면적 때문인 것으로 생각된다.  $Ce^{+4}$  이온은 산성 영역에서 해리량이 급격히 증가하는 것으로 보이나  $Y^{+3}$  이온에 비하면 매우 작은 양이다.

앞의 분산안정성의 실험과 해리량 실험의 결과를 통해 슬러리의 조건은 D-3019 1 wt% 첨가후 pH 11로 조절하는 것으로 하였다.  $Y_2O_3\text{-}CeO_2$  슬러리의 경우 24시간 불밀링후 pH가 처음보다 염기쪽으로 이동하는 것을 확인하였다.  $NH_4OH$ 를 이용하여 pH 10.6으로 조절하면 24시간 불밀링

후에는 pH 10.8~pH 11이 된다. 이중층의 두께가 200 Å이라고 가정하고 유효부피를 계산하면 10 vol%의 슬러리는 46 vol%, 15 vol%의 슬러리는 69 vol%이다.<sup>19)</sup> 유효부피가 너무 클 경우 전기적 이중층이 겹치지는 현상이 나타나 전기적 이중층을 압박함으로써 분산안정성이 작아지게 된다. 본 실험에서는 10 vol%, 15 vol%의 슬러리를 준비하여 슬립캐스팅한 후 미세구조를 비교하였다.

Fig. 7은 성형체 단면의 미세구조이다. 10 vol%, 15 vol% 슬러리로 제조된 성형체를 비교하였다. 10 vol%의 슬러리로 제조된 성형체가 15 vol%의 슬러리로 제조된 성형체보다 더 치밀하고, 균일한 미세구조를 가짐을 알 수 있다.

10 vol%의 슬러리로 제조된 성형체를 질소를 이용해 측정 한 BET 평균기공크기는 7.8 nm로 측정되었고, 기하학적인 부피와 무게를 측정하여 구한 성형체의 밀도는 이론밀도의 60%이상이다. 30,000 psi로 일축가압으로 제조한 성형체의 경우 이론밀도의 38%이다.

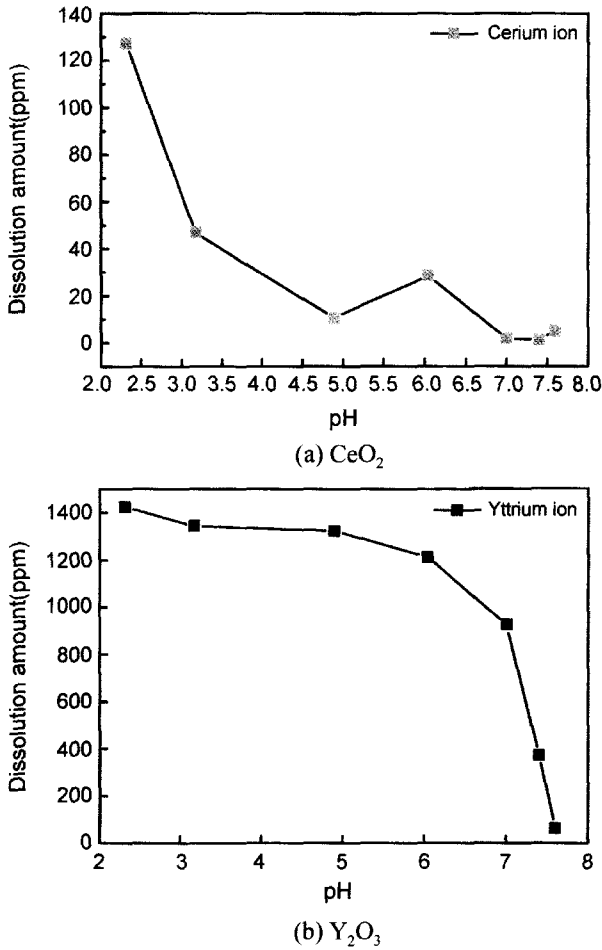


Fig. 6. Dissolution amount of Ce<sup>+4</sup> and Y<sup>+3</sup> on suspension.

Fig. 8은 이론밀도의 98% 이상의 밀도를 갖는 1400°C에서 2시간 소결한 시편의 열에칭 한 사진이다. 1400°C에서 2시간 소결하여 경면연마 하였으며, 결정립 분포를 보기 위하여 소결온도보다 100°C 낮은 1300°C에서 열에칭하였다. 그림을 보면 200 nm 이내의 균일한 크기의 결정립 분포를 보인다. 결정립을 나노크기로 제어하여 공간전하의 두께를 조절함으로써 공간전하로 인한 입계효과를 줄일 수 있을 것으로 생각된다. 1300°C, 1200°C에서도 각각 2시간 소결하여 미세구조를 관찰한 결과 1200°C 소결체에서는 미소결된 부분이 보였으며, 1300°C 소결체에서는 grain size 100 nm로 균일한 것을 관찰하였으나 소결밀도가 이론밀도의 80% 정도로 낮았다.

Fig. 9은 단면을 WDX line profile을 한 것이다. 단면의 조성이 매우 균일하여 편석이 일어나지 않았음을 확인하였다. 슬립캐스팅으로 인한 조성의 층분리현상이 없는 것으로 생각된다.

Fig. 10은 EPMA 성분분석 결과이다. 일축가압을 통해 제조한 시편과 비교하였다. 분산안정성을 이용한 수계 공정으로 제조된 소결체의 조성이 일축가압으로 제조된 소결



(a) 10 vol% solid loading



(b) 15 vol% solid loading

Fig. 7. SEM photographs of green body by slip casting (a) 10 vol% solid loading and (b) 15 vol% solid loading.

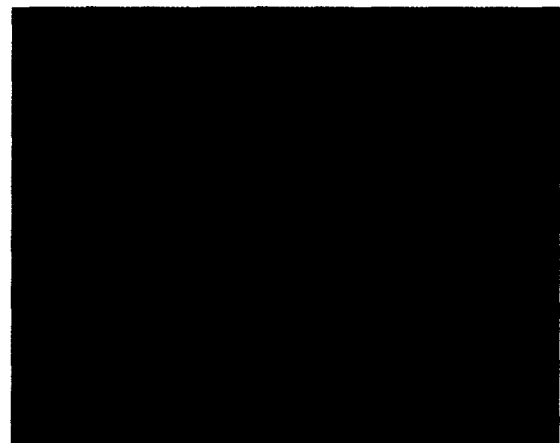


Fig. 8. SEM photograph of specimen sintered at 1400°C for 2 hr.

체의 조성보다 균일하여 고용안정성이 더 큰 것을 알 수 있다.

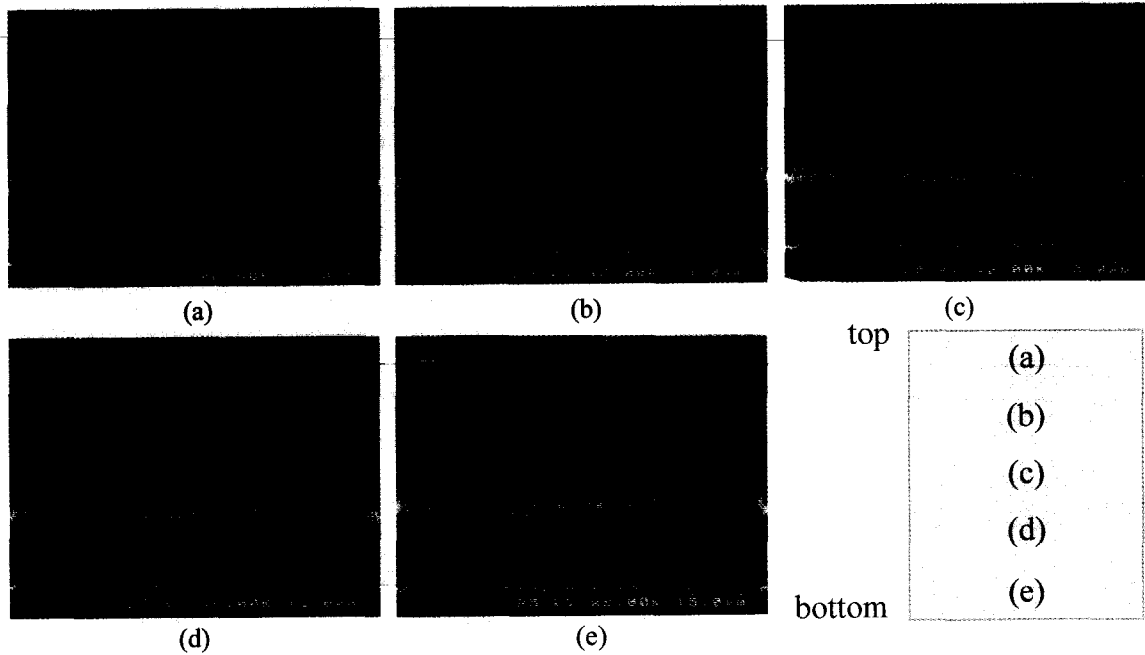


Fig. 9. WDX line profiles of 20 mol%  $Y^{+3}$  doped  $CeO_2$  sintered body.

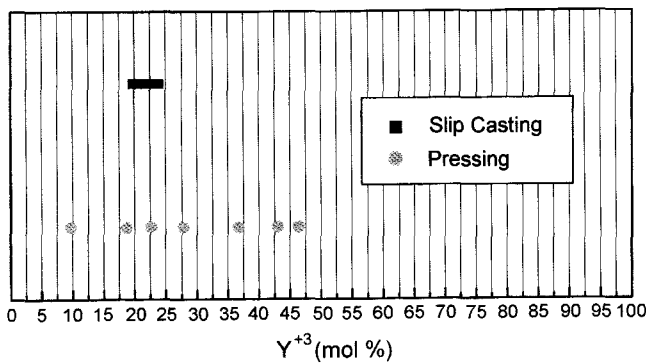


Fig. 10. EPMA element analysis of 20 mol%  $Y^{+3}$  doped  $CeO_2$  sintered body.

4. 결 론

본 연구에서는 산소이온 전도도가 가장 좋은 것으로 알려져 있는 조성인  $(CeO_2)_{0.8}(YO_{1.5})_{0.2}$ 를 ESA로 입자들의 이동을 측정하여 분산안정성의 조건을 분산제 1 wt% 첨가 후 pH 11로 정하였으며, 슬러리간의 상대적인 입자크기 비교와 SEM 이미지를 통해 ESA 측정 결과를 확인하였다. 해리량을 측정하여 산성영역에서의  $Y^{+3}$  이온의 해리량이 매우 큰 것과 pH 7 부근에서 해리가 일어나기 시작하는 것을 확인하였다.

10 vol%의 슬러리로 슬립캐스팅하여 평균기공크기가 입자크기의 1/10정도이고, 60% 이상의 높은 성형밀도를 갖는 성형체를 얻었고, 1400°C, 1300°C에서 2시간 소결한 소결체의 미세구조를 확인한 결과 1400°C에서 소결한 시편은

200 nm 이내의 균일한 결정립의 분포를 나타내고 98% 이상의 높은 소결밀도를 나타낸다. 1300°C에서 소결한 시편은 100 nm 내외의 균일한 분포를 보이지만 소결밀도는 80% 정도로 낮았다.

EPMA 성분분석결과 균일한 조성을 보였으며 이를 일축가압으로 제조된 시편과 비교함으로써 조성이 매우 균일한 소결체가 얻어졌음을 확인하였다.

나노분말을 원하는 조성으로 분산안정성을 확보하여 균일한 조성의 소결체를 얻을 수 있었다. 이미 보고된 바에 의하면 Zhen *et al.*<sup>22)</sup>의 1600°C에서 6시간, Kirk and Winnick<sup>23)</sup>의 1620°C에서 2-30시간 동안 소결하는 것에 비해 나노분말을 이용함으로써 상대적으로 낮은 소결온도(1400°C)에서 짧은 시간(2시간)에 소결이 가능하였다.

감사의 글

본 연구는 2001년 한양대학교 연구비 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

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**, 255-259 (1975).
3. J. V. Herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa and M. Dokiya, "Sintering Behaviour and Ionic Conductivity of Ytria-doped Ceria," *J. European Ceram. Soc.*, **16**,

- 961-973 (1996).
4. F. P. F van Berkel, G. M. Christie, F. H. van Heuveln and J. P. P. Huijsmans, "Electrolytes for Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells," Proc. 4th Int'l Symp. on Solid Oxide Fuel Cells, The Electrochem. Soc., 1062-1071 (1995).
  5. M. Goedickemeier, K. Sasaki and L. J. Gauckler, "Current-Voltage Characteristics of Fuel Cells with Ceria-based Electrolytes," Proc. 4th Int'l Symp. on Solid Oxide Fuel Cells, The Electrochem. Soc., 1072-1081 (1995).
  6. 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-state Science and Technology*, **126**, 265-269 (1979).
  7. C. Tian and S. W. Chan, "Ionic Conductivities, Sintering Temperatures and Microstructures of Bulk Ceramic  $CeO_2$  doped with  $Y_2O_3$ ," *Solid State Ionics*, **134**, 89-102 (2000).
  8. S. Wang, H. Inaba, H. Tagawa, M. Dokiya and T. Hashimoto, "Nonstoichiometry of  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95-x}$ ," *Solid State Ionics*, **107**, 73-79 (1998).
  9. H. Hayashi, R. Sagawa, H. Inaba and K. Kawamura "Molecular Dynamics Calculations on Ceria-based Solid Electrolytes with Different Radius Dopants," *Solid State Ionics*, **131**, 281-290 (2000).
  10. K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue and H. Arai "Electrical Properties of Ceria-based Oxides and their Application to Solid Oxid Fuel Cells," *Solid State Ionics*, **52**, 165-172 (1992).
  11. H. L. Tuller, "Ionic Conduction in Nanocrystalline Materials," *Solid State Ionics*, **131**, 143-157 (2000).
  12. R. Gerhardt and Nowick "Grain-boundary Effect in Ceria Doped with Trivalent cations : I Electrical Measurements," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 641-646 (1986).
  13. Y-M. Chiang, E. B. Lavik, I. Kosacki, H. L. Tuller and J. Y. Ying, "Defect and Transport Properties of Nanocrystalline  $CeO_{2-x}$ ," *Apl. Phys. Lett.*, **69**, 186-187 (1996).
  14. 장현명, "콜로이드/계면화학과의 파인세라믹스의 성형," *요업재료의 과학과 기술*, **3**(4), 298-308 (1998).
  15. J-K. Park, J-P. Ahn, H-W. Lee, G. H Kim, "Effect of Compact Structure on the Phase Transition and Subsequent Microstructure Evolution During Sintering of Ultrafine Ceramic Powder Compacts," *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **36**(11), 1885-1892 (1998).
  16. 박종구, 안재평, "초미세 분말 성형체의 소결시 상변태 및 성형밀도의 영향," *세라미스트*, **1**(1), 37-44 (1998).
  17. X. Yang and M. N. Rahaman, "Thin Film by Consolidation and Sintering of Nanocrystalline Powders," *J. European Ceram. Soc.*, **17**, 525-535 (1997).
  18. 백운규, "Slip Casting," *요업재료의 과학과 기술*, **8**, 218-224 (1993).
  19. L. H. Van Vlack, "Physical Ceramics for Engineers," Addison-Wesley Publishing Company, INC., 106-108 (1964).
  20. E. R. Trejo, J. D. Sirman, Y. M. Baikov and J. A. Kilner, "Oxygen Ion Diffusivity, Surface Exchange and Ionic Conductivity in Single Crystal Gadolinia Doped Ceria," *Solid State Ionics*, **113-115**, 565-569 (1998).
  21. F. Shojai, A. B. A. Pettersson, T. M ntyl and J. B. Rosenholm, "Electrostatic and Electrosteric Stabilization of Aqueous Slips of  $3Y-ZrO_2$  Powder," *J. European Ceram. Soc.*, **20**, 277-283 (2000).
  22. Y. S. Zhen, S. J. Milne and R. J. Brook, "Oxygen Ion Conduction in  $CeO_2$  Ceramics Simultaneously Doped with  $Gd_2O_3$  and  $Y_2O_3$ ," *Sci. Ceram.*, **14**, 1025-1030 (1988).
  23. T. J. Kirk and J. Winnick, "A Hydrogen Sulfide Solid Oxide Fuel Cell Using Ceria-based Electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 3494-3496 (1993).