

Sintering agents with 2-dimensional layered structure and the enhancement of sinterability of cerium oxide using them

Ji Young Park, Jae Myoung Oh* and Hee Jung Park*^{*,†}

Research Park, LG Chem., Daejeon 34122, Korea

*Department of Advanced Materials Engineering, Daejeon University, Daejeon 34520, Korea

(Received December 11, 2018)

(Revised January 3, 2019)

(Accepted January 9, 2019)

Abstract The physical properties of ceramic materials including oxides are greatly influenced by the material density. Therefore, various efforts have been made to increase the material density. One of the most popular strategies is to use sintering additives in sintering materials. The conventional sintering additive was a spherical powder having a three-dimensional structure. In this study, sintering additive with 2-dimensional (2D) layer structure was used to increase the sintering density of cerium oxide and its effect was confirmed. In this study, 1 nm-thick TiO_x and MnO_x nanosheets were used as sintering additives.

Key words Nanosheets, Sintering, Density, Ceria

2차원 층상구조를 갖는 소결조제와 이를 활용한 세륨산화물 소결성 향상

박지영, 오재명*, 박희정*^{*,†}

LG화학 중앙연구소, 대전, 34122

*대전대학교 신소재공학과, 대전, 34520

(2018년 12월 11일 접수)

(2019년 1월 3일 심사완료)

(2019년 1월 9일 게재확정)

요약 산화물을 포함한 세라믹 재료의 물성은 소재 치밀도에 크게 영향을 받는다. 따라서 소재 치밀도를 높이기 위한 다양한 노력들이 진행되어왔다. 이중 많이 사용되는 전략으로 재료 소결 시 소결조제를 첨가하는 것이다. 기존의 소결조제는 3차원 구조를 갖는 구형의 분말이었다. 본 연구에서는 차별화 전략으로 세륨산화물의 소결 밀도를 높이기 위해 2차원 층상구조를 갖는 소결조제를 첨가하였다. 실제로 2차원 층상구조의 조결조제에 의해 소결밀도가 증가되는 것을 확인할 수 있었다. 2차원 층상구조 소재로 초나노 두께(~1 nm)를 갖는 TiO_x 와 MnO_x 나노시트가 이용되었다.

1. 서론

산화물을 포함한 세라믹 재료의 물성은 조성 외에도 소재 치밀도 및 미세구조에 크게 영향을 받는다[1-4]. 이 중에서 소결밀도는 소재의 강도를 부여하기 위한 기본적인 요구사항이다. 따라서 소결밀도를 높이기 위한 다양한 노력들이 진행되어 왔고 특히 전통적인 세라믹 공정(상압소결법, 믹싱/밀링 → 하소 → 성형 → 소결)에 의해 밀도가 확보되는 않는 재료에 대해서 활발한 연구가 진

행되어왔다[1, 5-7].

소결밀도를 증진시키기 위한 방법에는 다양한 방법이 있는 것으로 알려져 있다[2, 5-10]. 일 예로 이종의 원소를 첨가하여 예비성형체를 만드는 반응소결법(reaction sintering), 소결 시 압력을 인가하는 가압소결법(hot pressing), 분말 사이에 액상을 형성시켜 소결 온도를 낮추는 액상소결법(liquid phase sintering), 플라즈마 형성과 고압을 이용한 스파크 플라즈마 소결법(spark plasma sintering) 등이 시도되고 있다[2, 5-10]. 이 중 액상소결은 소결체 내에 액상이 형성되어 액상과 고상이 동시에 존재하고 액상이 고상입자를 적시면서 입자사이에 액상막을 형성하여 소결을 증진시킨다. 액상표면은 곡률을

[†]Corresponding author
E-mail: hjpark@dju.kr

가지기 때문에 모세관 현상이 발생하며 액상 내부와 외부 간에 압력차이가 생겨 입자들이 압축력을 받게 된다. 표면장력에 의해서도 압축력을 받게 되어 액상소결이 되면 종국적으로 소결밀도가 크게 증가한다. 산화물 모상에 전이금속 산화물(소결조제, sintering agent)을 소량 첨가하면 액상소결이 되는 경우를 흔히 볼 수 있다. 액상의 형성은 모상과 첨가원소 간의 상평형도로부터 예측할 수 있다. 하지만 대부분의 기존 연구는 소결조제로 3차원 결정구조를 가지고 있는 전이금속 산화물을 사용한다(전이금속 산화물이 아니더라도 3차원 결정구조의 구형분말이 대부분이다). 본 연구에서는 소결조제로 2차원 층상구조를 갖는 나노시트(2D-nanosheets, 2D-NS)를 이용하였고 그 효과를 연구하였다. 연구 모상 물질로 세륨 산화물을 이용하였다.

억셉터(acceptor)가 도핑된 세륨산화물(CeO_2)은 높은 산소이온전도성을 보이는 것으로 알려져 있다. 높은 산소이온전도성 때문에 도핑된 세륨산화물은 고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell, SOFC)의 고체 전해질로 이용되고 있다[11]. 하지만 소결성이 낮아 $1500^\circ C$ 이상에서 소결(고온 소결)이 이루어지고 있다. 이와 같은 고온 소결에 의해 발생하는 화학적 반응(전극지지체의 경우 전해질과 전극 사이에 제어되지 않은 화학적 반응 발생) 및 비용 증가로 소결 온도를 낮추려는 노력이 지속되고 있다[7, 12]. 또한 SOFC에서의 효율 및 내구성 증대를 위해 금속지지체형 연료전지 개발이 이루어지고 있으며 금속지지체의 고온 산화 때문에 금속지지체 위에 코팅된 세륨산화물계 고체전해질의 소결 온도를 낮추려는 노력이 일어나고 있다[13]. 본 연구에서 세륨산화물의 소결 밀도 증진을 위해 기존 첨가제와 차별화된 2D 나노시트를 이용하였다.

2. 실험 방법

2D-nanosheets를 제조하기 위해 먼저 층상구조를 갖는 3차원 구조의 출발상을 제조하였다. 출발상으로 TiO_x 나노시트를 위해서는 $K_{0.8}(Ti_{1.73}Li_{0.23})O_4$ (KTLO)를 고상합성하였고 MnO_x 나노시트를 위해서는 K_3MnO_2 (KMO)를

합성하였다. KTLO의 경우 $1100^\circ C$ 에서 단결정 성장하였으며 자세한 합성법은 이전 논문에 기술하였다[14]. KMO의 경우 원료분말 K_2CO_3 와 Mn_2O_3 를 이용하여 $750^\circ C$ 에서 고상합성 하였다. 이처럼 합성된 층상구조 소재를 이용하여 화학적 박리법으로 나노시트를 제조하였다. 이 나노시트를 세륨산화물의 소결조제로 이용하였다. 세륨산화물로는 가돌리늄이 도핑된 세륨산화물($Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$, GDC, (주)Kceracell)을 이용하였고 다음과 같이 소량의 나노시트를 혼합하였다.



여기서 $z = 0, 0.002, 0.005, 0.01, 0.015$ 였다. 혼합은 비이커에 물과 에탄올을 1:1의 부피비로 섞어준 용매에 GDC 분말과 나노시트를 넣은 후 $40^\circ C$ 에서 교반하면서 용매를 증발시켰다. 수득된 분말을 원형의 금속몰드(지름 10 mm)를 이용하여 디스크 모양으로 성형하였다. 1 g의 분말을 원형몰드에 넣고 1 ton으로 일축가압하였다. 이후 다양한 온도에서 소결하였다($1050^\circ C$ 에서 $1450^\circ C$ 까지 수행).

나노시트 제조를 위한 출발상부터 나노시트, 그리고 세륨산화물과의 혼합물까지 제조된 재료의 결정구조는 X-ray diffraction(XRD)를 이용하여 분석하였다. 미세구조는 Scanning Electron-Microscope(SEM), Transmission Electron-Microscope(TEM) 및 Atomic Force Microscope(AFM)을 이용하여 분석하였다. 소결 후 치밀도는 상대 밀도를 계측하여 정의하였다.

3. 실험결과 및 논의

출발상인 층상구조 산화물로부터 나노시트를 제조하는 공정(화학적 박리법)이 Fig. 1에 도식적으로 나타내어졌다. 화학적 박리의 첫째 단계는 산처리 공정이다. 출발상을 1 M HCl에 넣고 3일간 마그네틱 바를 이용하여 교반한다. 이렇게 하면 층간에 존재하는 알칼리 원소(K^+ 이온)와 일부 Ti 자리에 존재하고 있는 Li^+ 이온이 빠져나가고 층간에 하이드로늄 이온(H_3O^+)이 들어온다. 이처럼 하이드로늄 이온이 층간 삽입되면 기존 층간 거리가

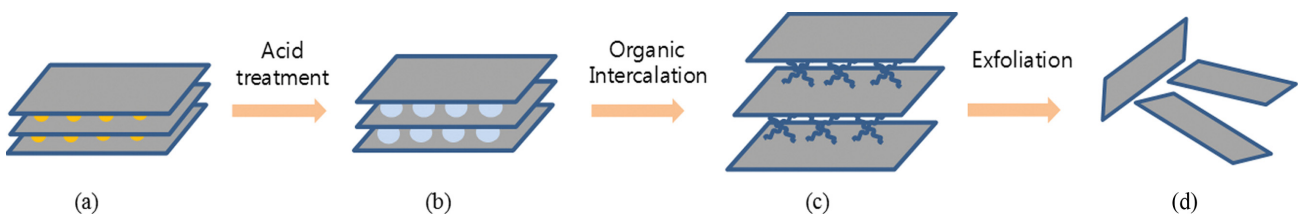


Fig. 1. Layered structure material exfoliation process (a) Layered structure pristine, (b) hydrated structure, (c) the swelling nanosheets, (d) the exfoliated nanosheets.

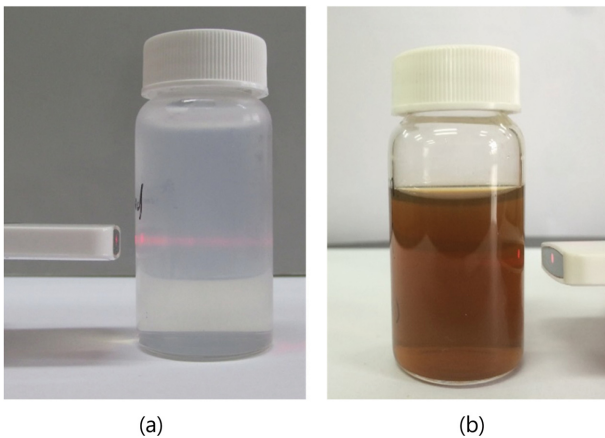
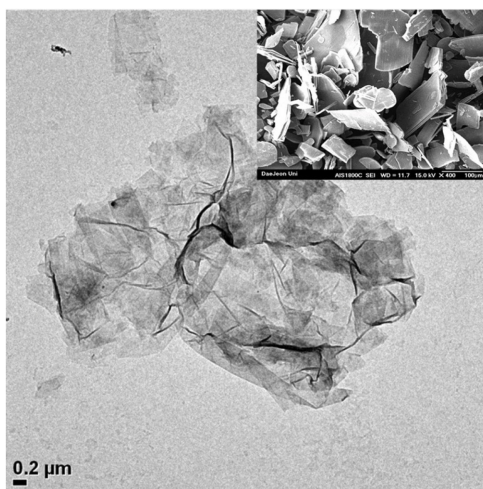


Fig. 2. The colloidal suspension including the exfoliated nanosheets. The delaminated titanium oxide (a) and manganese oxide (b) nanosheets show clear Tyndall light scattering due to the dispersion of the number of nanosheets in water.

증가하게 된다. 이후 둘째 단계에서 고분자 양이온(TBA^+ , tetrabutylammonium ion)이 녹아 있는 증류수에 산처리된 분말을 넣고 10일간 교반 해준다. 이 공정에서 고분자 양이온이 하이드로늄 이온을 치환하면서 벌크 층상 구조는 더 이상 유지되지 못하고 나노쉬트로 박리된다. 박리된 나노쉬트 콜로이드 사진이 Fig. 2에 나타내어졌다. 레이저 조사에 의해 빛이 산란되는 것을 볼 수 있다. 이는 콜로이드 내에 나노입자들이 존재한다는 것으로 보여주는 결과이다. 사진에서 보여지는 것처럼 TiO_x 나노쉬트 콜로이드는 무색이었으며 MnO_x 나노쉬트는 구리 빛을 보였다.

Fig. 3은 TiO_x 나노쉬트의 미세구조이다(Fig. 3a에 삽입사진은 KTLO의 SEM 사진이다). TEM 분석과 AFM 분석에 의해 박리된 TiO_x 는 예상과 같이 나노쉬트 형상



(a)

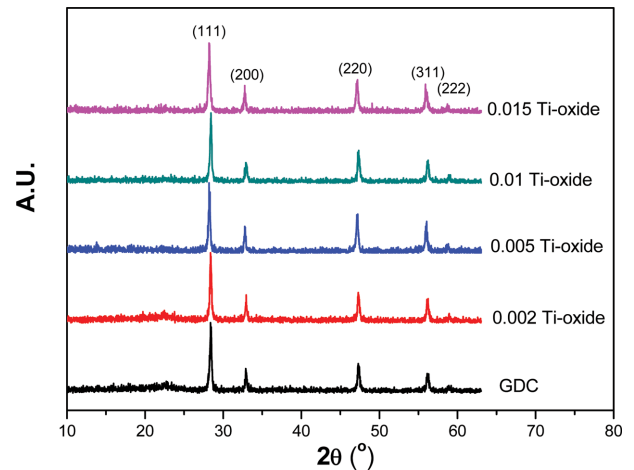
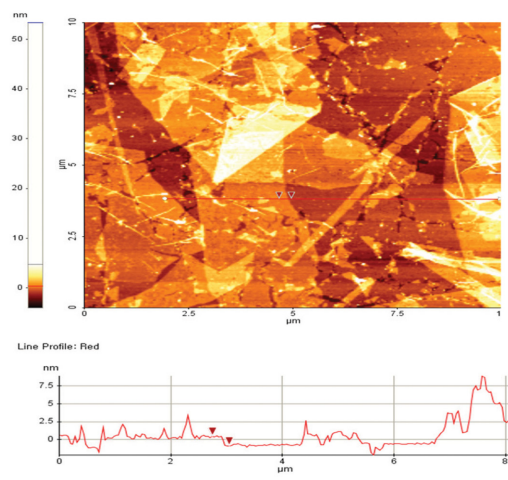


Fig. 4. XRD results of GDC and GDC with titanium oxide nanosheets.

을 갖는 것을 확인할 수 있었다(MnO_x 나노쉬트도 마찬가지였다). AFM 분석결과를 보면 나노쉬트의 두께는 약 1 nm였으며 x-y 방향으로의 크기는 수 μm 였다. 출발상부터 나노쉬트까지 재료의 결정구조 결과는 기보고 논문에서 확인할 수 있다[14]. 이 나노쉬트를 세륨산화물의 소결조제로 이용하였다.

Fig. 4는 나노쉬트 중 TiO_x 를 세륨산화물에 혼합한 조성물의 XRD 결과이다. 나노쉬트가 첨가되지 않은 GDC 모상도 비교를 위해 첨가하였다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 GDC 모상의 경우 플로라이트 결정구조(fluorite crystal structure)로 인덱싱(indexing)되었으며, 나노쉬트 함유의 경우 첨가량에 관계없이 GDC 픽(peaks) 외에 새롭게 검출되는 픽은 없었다. 이는 첨가된 나노쉬트의 양이 매우 작았기 때문이다(식(1)에서 볼 수 있는 것처럼



(b)

Fig. 3. (a) TEM image of the the delaminated titanium oxide nanosheets (the inserted image is a SEM image of KTLO). (b) AFM image of the delaminated titanium oxide nanosheets.

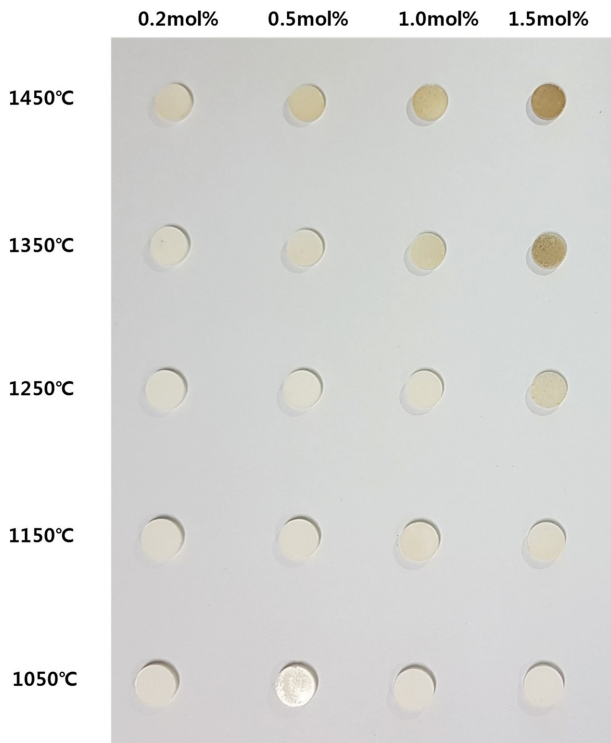


Fig. 5. A picture of pelletized sintering-samples at various temperatures and nanosheets concentration.

림 첨가량은 1.5 % 이하였다. $z = 0 \sim 0.015$).

Fig. 5는 다양한 온도에서 나노시트가 혼합된 세륨 산화물의 소결 후 사진이다. 대표적으로 TiO_x 나노시트가 첨가된 시료의 사진이 나타내어져 있다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 TiO_x 나노시트가 첨가된 시료에서 첨가 농도가 증가됨에 따라 시편의 색깔이 진해지는 것을 확인할 수 있다. 소결 온도의 증가도 색깔을 진하게 만든다. MnO_x 나노시트가 첨가된 시료에서도 첨가 농도가 증가됨에 따라 시편의 색깔이 진해지는 경향을 보였다. 이와 같은 소결체의 색깔 변화는 소결밀도의 증진과 연관되어 있는 것으로 사료된다. 소결체의 치밀도를 나타내는 상대밀도를 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6는 소결체의 상대밀도를 소결 온도(Fig. 6a)와 나노시트 첨가량(Fig. 6b)의 함수로 나타낸 것이다. 여기서 상대밀도는 이론밀도 대비 측정밀도의 비율이다. 이론밀도는 7.22 g/cm^3 였다(XRD 픽으로부터 격자상수 계산 후 cubic fluorite crystal structure를 고려하여 계산하였다). Fig. 6a에서 나노시트를 넣지 않아도 소결 온도가 증가됨에 따라 밀도가 증가하는 것을 알 수 있다. 하지만 1450°C 의 고온 소결에도 불구하고 상대밀도는 80%가 되지 않았다. 물론 온도 외에도 소결밀도에 영향을 주는 변수로 출발 원료의 분말 크기, 입도분포, 성형 시 압력(통상 cold isostatic pressing 공정 시 밀도 증가), 소결 시 시간, 분위기, 소결압력 등의 다양한 변수가 준

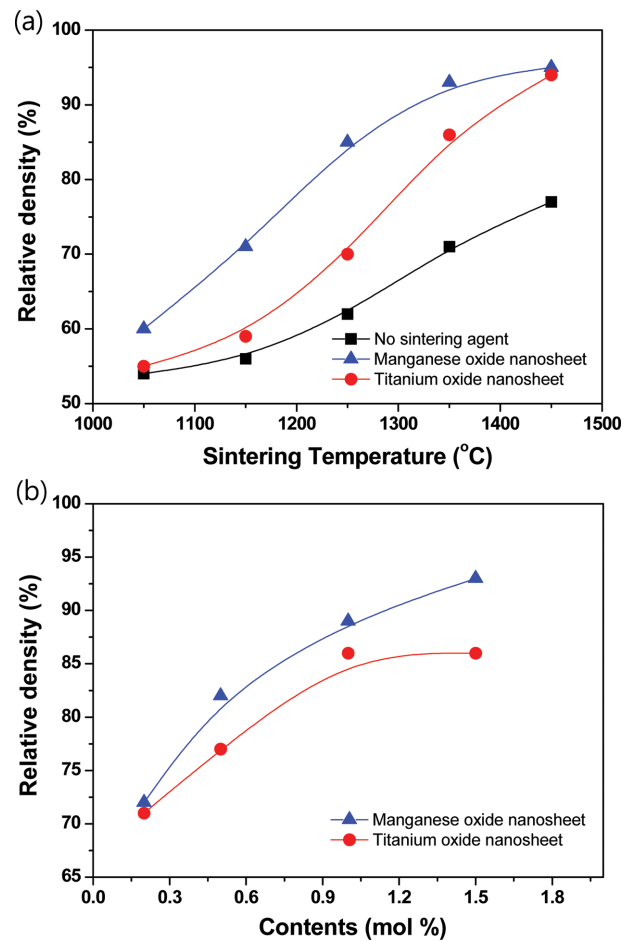


Fig. 6. (a) Relative density as a function of sintering temperature. Black square indicates pure GDC, red circle GDC with titanium oxide nanosheets and blue triangle GDC with manganese oxide nanosheets, respectively. (b) Relative density as a function of nanosheets concentration at 1350°C .

재한다. 따라서 기존 보고 결과와 다른 값을 가질 수 있다[15]. 1450°C 의 소결 온도에서 80% 이하의 상대밀도(약 77%의 값을 보임)는 기보고 논문의 결과에 비해 낮은 편이다[15]. 하지만 본 연구에서는 나노시트 첨가에 의해 소결성의 변화를 관찰하기 위한 것이 목적이기에 절대값 보다는 상대값에 의미를 두고자 한다. Fig. 6a에서 볼 수 있는 것처럼 두 나노시트의 첨가는 대부분의 온도 영역에서 상대밀도를 크게 증가시킨다($z \approx 0.015$). 1450°C 소결에서 약 95%로 미첨가 시료 대비 약 17% 상승한 값을 보인다. MnO_x 나노시트 첨가시료의 경우 1350°C 에서도 90% 이상의 값(약 93%)을 보인다. 이와 같은 소결조제의 효과는 첨가량이 증가됨에 따라 더욱 증대된다(Fig. 6b). 이처럼 소결밀도가 증가된 것은 아마도 액상소결이 진행되었기 때문일 것이다. 세륨산화물에서 액상소결의 정도는 Vegard's slope과 관계가 있고 이 slope의 값은 첨가되는 전이금속의 이온반경과 원자가에 영향을 받는 것으로 보고되었다[12]. 따라서 첨가되는

전이금속의 종류에 따라 액상소결의 정도는 달라 질 수 있고 이에 상응하여 소결밀도 또한 달라질 수 있다. Fig. 6에서의 연구결과는 TiO_x 보다는 MnO_x 의 소결 증진 효과가 크다는 것을 보여주고 있다.

4. 결 론

본 연구에서 세륨산화물의 소결 밀도를 높이기 위해 소결조제로 2차원 층상구조 나노쉬트를 이용하였다. 나노쉬트 조성은 TiO_x 와 MnO_x 였으며 약 1 nm의 두께를 갖는 초나노쉬트였다. 다양한 소결 온도와 첨가량에서의 상대밀도 변화 비교로부터 나노쉬트의 첨가는 소결밀도 증진에 크게 도움이 된다는 사실을 확인 할 수 있었다. 두 나노쉬트 중에서는 MnO_x 나노쉬트의 효과가 보다 우수하였다.

감사의글

이 논문은 2017학년도 대전대학교 교내학술연구비 지원에 의해 연구되었음.

References

- [1] H.N. Kim, H.J. Park and G.M. Choi, "The effect of alumina addition on the electrical conductivity of Gd-doped ceria", *J. Electroceramics* 17 (2006) 793.
- [2] H.J. Park and Y.H. Choa, "The grain boundary conduction property of highly dense and nanostructured yttrium-doped zirconia", *Electrochemical and Solid-State Letters* 13 (2010) K49.
- [3] Y. Kim, K.H. Lee, E.P. Kim, D. Cheong and S.H. Hong, "Fabrication of high temperature oxides dispersion strengthened tungsten composites by spark plasma sintering process", *Int. J. Ref. Metals & Hard Mat.* 27 (2009) 842.
- [4] S.J. Choi, J.S. Jang, H.J. Park and I.D. Kim, "Optically sintered 2D RuO₂ nanosheets: Temperature-controlled NO₂ reaction", *Adv. Funct. Mater.* 27 (2017) 1606026.
- [5] H.J. Park, Z.A. Munir and S. Kim, "Grain boundary protonic conductivity in highly dense nano-crystalline Y-doped BaZrO₃", *J. Kor. Ceram. Soc.* 47 (2010) 71.
- [6] V.A. Izhevskiy, L.A. Genova, A.H.A. Bressiani and J.C. Bressiani, "Liquid phase sintered SiC. Processing and transformation controlled microstructure tailoring", *Mat. Research* 3 (2000) 131.
- [7] R. Chaim, M. Levin, A. Shlayer and C. Estournes, "Sintering and densification of nanocrystalline ceramic oxide powders: a review", *Adv. in App. Ceram.* 107 (2008) 159.
- [8] L.B. Kong and J. Ma, "PZT ceramics formed directly from oxides via reactive sintering", *Mat. Let.* 51 (2001) 95.
- [9] M. Mazaheri, S.A. Hassanzadeh-Tabrizi and S.K. Sadrnezhad, "Hot pressing of nanocrystalline zinc oxide compacts: Densification and grain growth during sintering", *Ceram. Int.* 35 (2009) 991.
- [10] R. German, P. Suri and S.J. Park, "Review: liquid phase sintering", *J. Mat. Sci.* 44 (2009) 1.
- [11] Y. Chen, D. Chen, R. Ran, H.J. Park, K.S. Moon, S.J. Ahn, C. Kwak and Z. Shao, "A new way to increase performance of oxide electrode for oxygen reduction using grain growth inhibitor", *Electrochem. Comm.* 14 (2012) 36.
- [12] J.D. Nicholas and L.C. De Jonghe, "Prediction and evaluation of sintering aids for cerium gadolinium oxide", *Solid State Ionics* 178 (2007) 1187.
- [13] N. Oishi and Y. Yoo, "Evaluation of metal supported ceria based solid oxide fuel cell fabricated by wet powder spray and sintering", *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) B125.
- [14] H.J. Park, S.E. Lee and J.Y. Park, "Optical property of atomically thin titanium-oxide nanosheet for ultraviolet filtration", *Thin Solid Films* 636 (2017) 99.
- [15] Y.J. Kang, H.J. Park and G.M. Choi, "Effect of grain size on the electrical conductivity of doped CeO₂", *Solid State Ionics* 179 (2008) 1602.