

[(CeO₂)_{1-x}(ZrO₂)_x]_{0.8}(SmO_{1.5})_{0.2} 고용체의 전기전도도

Electrical Conductivities of [(CeO₂)_{1-x}(ZrO₂)_x]_{0.8}(SmO_{1.5})_{0.2} Solid Solution

이충연*, 김영식**, 김남철***

(Chung-Yeon Lee*, Young-Sig Kim**, and Nam-Chul kim***)

Abstract

In the study, the total conductivities in [(CeO₂)_{1-x}(ZrO₂)_x]_{0.8}(SmO_{1.5})_{0.2} (x = 0, 0.05, 0.1, 0.2) solid solution were measured as a function of temperature and oxygen partial pressure between 800°C and 1,000°C using 4-probe d.c method. Under pure oxygen atmosphere, the oxygen ionic conductivity of [(CeO₂)_{1-x}(ZrO₂)_x]_{0.8}(SmO_{1.5})_{0.2} decreased with the concentration of ZrO₂. At high oxygen partial pressure, the electrical conductivity is almost independent of oxygen partial pressure and decreased with the increase in Zr content. However, the electrical conductivity increase with decreasing oxygen partial pressure and is almost independent of Zr content at low oxygen partial pressure.

Empirically, Total conductivity(σ) was expressed by the p_{O_2} -independent conductivity as σ_i and the $p_{O_2}^{-1/4}$ -dependent part as σ_e . Total, ionic and electronic conductivities fitted by data enabled to determine the transference number. The ionic transference number(t_i) decreased while the electronic transference(t_e) increase with the increase in Zr content and p_{O_2} .

Key Words : Conductivity, Transference number

1. 서 론

Fluorite 구조를 갖는 안정화지르코니아와 CeO₂ 또는 doped CeO₂는 공공(vacancy)을 통하여 산소 공공이 이동함으로써 주로 이온전도도를 갖는 특징 때문에 널리 연구되고 있다. 이러한 산소이온전도체는 산소센서, 전기화학적인 산소펌프와 고체산화물형 연료전지(SOFC)에 이용되어지고 있다 [1-3].

CeO₂계 고체 전해질은 중온발전 영역(700~80

0°C)에서 좋은 특성을 가지고 있어 활발히 연구되고 있다[4]. doped CeO₂가 현재 고체산화물형 연료전지의 전해질로 널리 연구되어지고 있는 YSZ (Yttria Stabilized Zirconia)계보다 저온에서 전기전도도가 클뿐만 아니라 oxygen surface exchange coefficient도 크다는 장점을 가지고 있다[5].

높은 산소분압하에서는 순수한 산소이온전도체인 반면에 낮은 산소분압하에서는 Ce⁴⁺/Ce³⁺로 부분적인 환원이 일어나 전자전도성을 갖는 혼합전도체(mixed conductor)이다. 따라서 온도와 산소분압이 전기전도도에 어떤 영향을 미치는지가 중요하다.

Doped CeO₂는 어떠한 영향을 주는 지에 대해서 주로 연구된 양이온이 격자상수와 이온전도도인데 산소이온전도체의 이온전도도는 첨가되는 양이온의 크기와 fluorite 격자내의 host 이온과의 효과에 의해서 결정된다[6]. 또한 환원분위기에서 산소이온전도도와 전자기동도의 행동을 추론하기 위해서 결합모델을 제시하고 전기전도도를 측정하는

* : 남선석유(주)
(광주 동구 용산동 297)
Fax : 062-225-5201
Corresponding Author : lukboy@hanmail.net
** : 전남대학교 건설지구환경공학부
*** : 공주대학교 신소재공학부
2002년 7월 22일 접수, 2002년 8월 27일 1차 심사완료,
2003년 4월 28일 2차 심사완료, 2003년 5월 9일 최종 심사완료

연구도 있다[7].

Gd³⁺가 첨가된 CeO₂에 Pr을 첨가하거나 또는 Sm³⁺이 첨가된 CeO₂에 알칼리금속을 첨가함으로써 환원저항성을 높여 전기전도도를 향상시킨다. 또한 Gd³⁺가 첨가된 CeO₂에 알칼리금속을 이차로 첨가시켜 입계를 통한 산소이온전도도를 개선시키는 방안이 제안되었다[8-13]. 낮은 산소분압하에서는 마찬가지로 고온에서 CeO₂계는 이온전도도와 함께 혼합전도도특성을 가지므로 gas separating membrane로서 이용가능성이 있어 연구가 진행되고 있다[14]. 이는 gas separating membrane이 높은 산소이온전도도와 전자전도도를 필요로 하기 때문이다. CeO₂에 ZrO₂가 첨가된 경우는 전자전도성을 나타낸다[15, 16]. Ca³⁺가 첨가된 CeO₂에 Zr이 첨가된 경우 또는 Y³⁺가 첨가된 CeO₂에 Zr⁴⁺를 첨가한 경우는 1,000°C 이상의 고온에서만 조사가 되어서 1,000°C 이하와 낮은 산소분압하에서는 전기적성질에 대해서는 아직 규명되지 않았다.

본 연구에서는 Sm³⁺과 Zr⁴⁺가 첨가된 CeO₂ 고용체를 만들어 800°C~1,000°C까지의 온도범위에서 Zr이 고용된 CSO의 전기전도도의 산소분압 의존도를 조사하였으며, 또한 환원분위기에서 산소이온전도도와 전자기동도의 행동을 추론하기 위하여 결합모델에 의한 least square fitting을 통해 전기전도도로부터 이온전도도와 전자전도도를 분리하여 transference number를 구하였다.

2. 실험 방법

시료제조시 시약으로는 Ce(NO₃)₂ · 6H₂O (Aldrich, 99%), Zr(NO₃)₂ · 6H₂O(Aldrich, 99.99%), Sm(NO₃)₂ · 6H₂O(Aldrich, 99.99%)를 사용하였다.

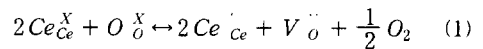
[(CeO₂)_{1-x}(ZrO₂)_x]_{0.8}(SmO_{1.5})_{0.2} (x = 0, 0.05, 0.1, 0.2)의 조성을 갖는 분말을 만들기 위하여 일정비의 CeO₂, ZrO₂, SmO_{1.5}를 증류수에 용해하여 각 조성을 갖는 혼합수 용액을 만든다. 혼합수용액에 PAA(polyacrylic acid) 수용액을 넣고 교반혼합하였다. PAA-질산염의 균일 용액은 계속적인 혼합작용으로 과잉의 물이 증발하면서 높은 점성의 액상 단계를 거쳐 점차 이온교환수지(cross-linked metal polyacrylate)화 된다. 이것을 공기중에서 30°C 부근에서 열처리함으로써 유기물을 제거하고 난후 800°C에서 1시간동안 하소를 한다. 하소한 분말을 15mm인 원형몰드에 넣고 50Mpa로 1차성형한 후 200Mpa의 압력하에 냉간정수압(CIP)을 이용하여 2차성형을 했다. 성형이 끝난 시편은 5°C

/min, 1,470°C에서 6시간동안 소결하였다. 산소분압에 따른 전기전도도를 측정하기 위하여 시편(상대 밀도 96~97%)을 2×2×10mm크기의 사각기둥형으로 절단후 Pt paste를 바르고 건조시킨 후 Pt 선을 감고 그 위에 Paste를 바르고 1,000°C에서 1시간동안 열처리 하여 4-probe dc 측정용 시편을 만들었다. 산소분압의 조절을 위해 1~10⁻⁴atm까지의 높은 산소분압은 N₂-O₂의 부피비로 조절하고, 10⁻⁷~10⁻¹⁶atm의 낮은 산소분압은 CO/CO₂의 부피비를 조절하여 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전기전도도

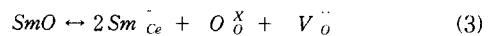
Sm이 첨가된 CeO₂-ZrO₂ 고용체내에서 결합으로써 Ce_{Ce}^{\cdot} , $V_{O}^{\cdot\cdot}$, Sm_{Ce}^{\cdot} 을 고려하면 가스상과 고용체 산화물사이의 산소평형은 다음과 같이 표시될 수 있다.



$$K = \frac{[Ce_{Ce}^{\cdot}]^2 [V_{O}^{\cdot\cdot}] P_{O_2}^{1/2}}{[Ce_{Ce}^X]^2 [O_O^X]} \quad (2)$$

결합화학식은 Kroger-Vink notation을 따라 표기하였고 “[]”는 [(CeO₂)_{1-x}(ZrO₂)_x]_{0.8}(SmO_{1.5})_{0.2}에서 $[Ce_{Ce}^{\cdot}]$, $[Ce_{Ce}^X]$, $[V_{O}^{\cdot\cdot}]$, $[O_O^X]$ 의 농도를 의미한다.

SmO_{1.5}가 CeO₂에 첨가될 때 결합평형은 다음과 같이 주어진다.



전기적 중성조건을 만족시키기 위해 다음 식이 성립한다.

$$2[V_{O}^{\cdot\cdot}] = [Ce_{Ce}^{\cdot}] + 2[Sm_{Ce}^{\cdot}] \quad (4)$$

$[Sm_{Ce}^{\cdot}] \gg [Ce_{Ce}^{\cdot}]$ 일 때, $[V_{O}^{\cdot\cdot}]$ 과 $[O_O^X]$ 은 일정하다. $[Ce_{Ce}^X]$ 가 $[Ce_{Ce}^{\cdot}]$ 보다 충분히 큰 경우 $[Ce_{Ce}^X]$ 는 일정하다고 고려한다. (2)식을 변형하면 다음식의 왼쪽은 일정하다고 생각할 수 있다.

$$\frac{K [Ce_{Ce}^X]^2 [O_O^X]}{[V_{O}^{\cdot\cdot}]} = [Ce_{Ce}^{\cdot}]^2 P_{O_2}^{1/2} \quad (5)$$

Cales와 Baumard는 $[Ce_{Zr}^X]$ 와 $[Ce_{Zr}^{\cdot}]$ 사이에서

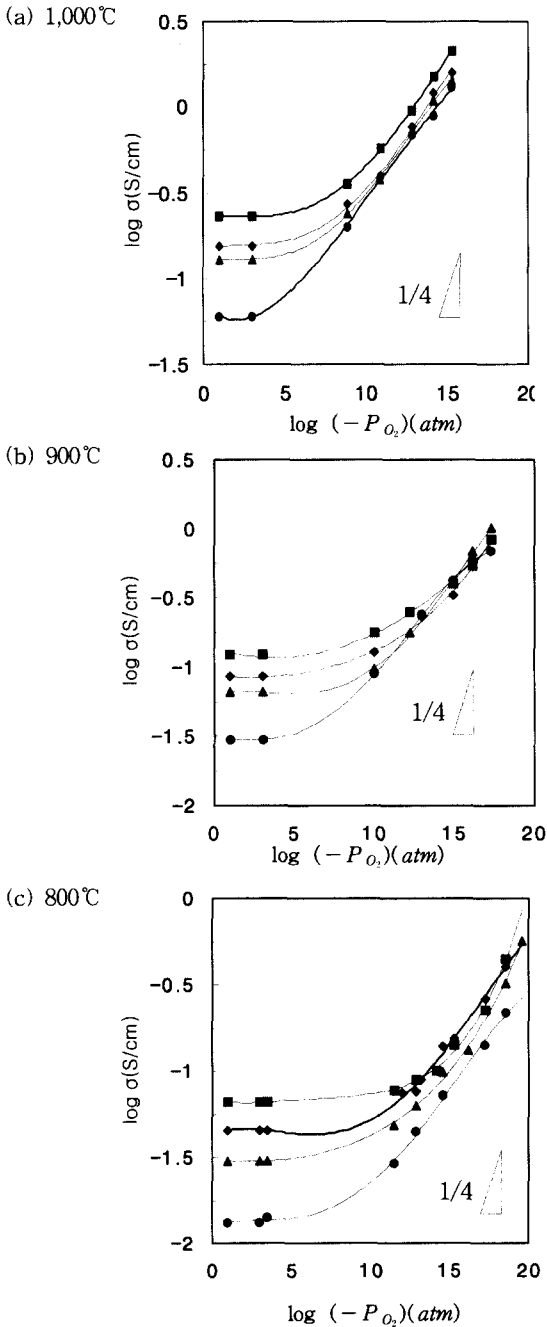


그림 1. 온도에 대하여 조성과 산소분압에 따른 전기전도도.

Fig. 1. Electrical conductivities of $[(CeO_2)_{1-x}(ZrO_2)_x]_{0.8}(SmO_{1.5})_{0.2}$ versus oxygen partial pressure at (a) 1000°C (b) 900°C (c) 800°C ■(x=0), ◆(x=0.05), ▲(x=0.1) and ●(x=0.2).

hopping mechanism에 의하여 전자전도도가 나타나고 $[Ce'_{Zr}] \cdot [Ce''_{Zr}]$ 농도에 비례한다고 한다.

$[Ce'_{Ce}] > [Ce''_{Ce}]$ 보다 큰 영역에서는 전자전도도는 $[Ce''_{Ce}]$ 에 비례한다. 따라서 전자전도도는 $P_{O_2}^{-1/4}$ 에 비례한다. 전체전도도는 P_{O_2} 에 무관한 영역, 즉 이온전도도가 일어나는 부분과 P_{O_2} 와 관련이 있는 영역, 즉 전자전도도가 일어나는 부분으로 나타낼 수 있다.

$$\sigma_i = \sigma_i + \sigma_e P_{O_2}^{-1/4} \quad (6)$$

그림 1은 온도에 대하여 조성과 산소분압에 따른 전기전도도를 보여주고 있다.

온도에 따라 전기전도도를 보면 전반적인 경향은 비슷하지만 Zr농도가 증가함에 따라 전체전기전도도는 낮아지고 전자전도가 일어나는 산소분압 영역이 줄어들어 가는 것을 알 수 있다. 이러한 전자전도도의 증가는 온도가 높아지거나 Ce^{3+} , Ce^{4+} 이온 사이에서의 부분적인 환원이 일어날 때 hopping에 의한 것이라고 한다[13].

산소이온전도도는 산소분압과 무관한 부분이고 전자전도도는 산소분압이 낮아짐에 따라 증가하는 기울기 -1/4를 갖는 부분이다. 그러나 전체전도도는 일정한 값을 갖는 이온전도도와 전자전도도의 합이 기울기 -1/4보다 작은 값을 가진다.

왜냐하면 전자전도도 즉 $[Ce'_{Ce}]$ 이 낮은 온도하에서는 불순물이 첨가될 때 산소공공의 농도가 산소 nonstoichiometry 보다 크기 때문에 기울기 -1/4의 값을 갖지만 온도가 높아짐에 따라 $[Ce'_{Ce}]$ 인 전자의 산소분압에 대한 의존성 및 산소deficiency증가와 관련된 vancancy농도가 기울기 -1/6의 값을 갖는다. CeO_2 - ZrO_2 에서 온도에 따라 낮은 산소분압 하에서 전자전도는 산소분압의 변화가 -1/4에서 -1/6으로 기울기의 변화가 나타나는데 이것은

$Ce'_{Zr} V_{O}''$ 결합의 형성 때문이다[13]. Kilner과 Steel등은 원자가가 다른 양이온에 의해 생성된 산소공공은 원자가가 높은 양이온이 첨가된 경우 defect association이 형성된다고 한다[14].

그림 2는 각각의 조성에 대해서 T와 산소분압에 따른 전기전도도 측정결과를 나타낸 것이다. 800°C에서 1,000°C까지 온도범위에서 산소분압에 따른 전기전도도의 변화는 비슷한 모습을 보여주고 있다. CSO의 전기전도도는 800°C에서는 $1 \sim 10^{-15}$ atm 사이 또한 1,000°C에서는 $1 \sim 10^{-10}$ atm으로 산소분압과 무관하게 일정한 값을 가졌는데 이 값은 문헌

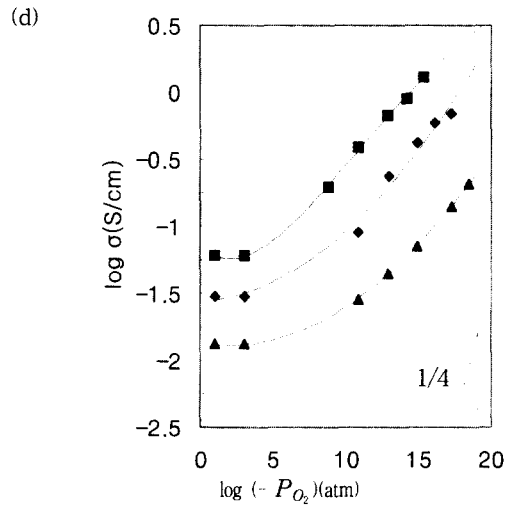
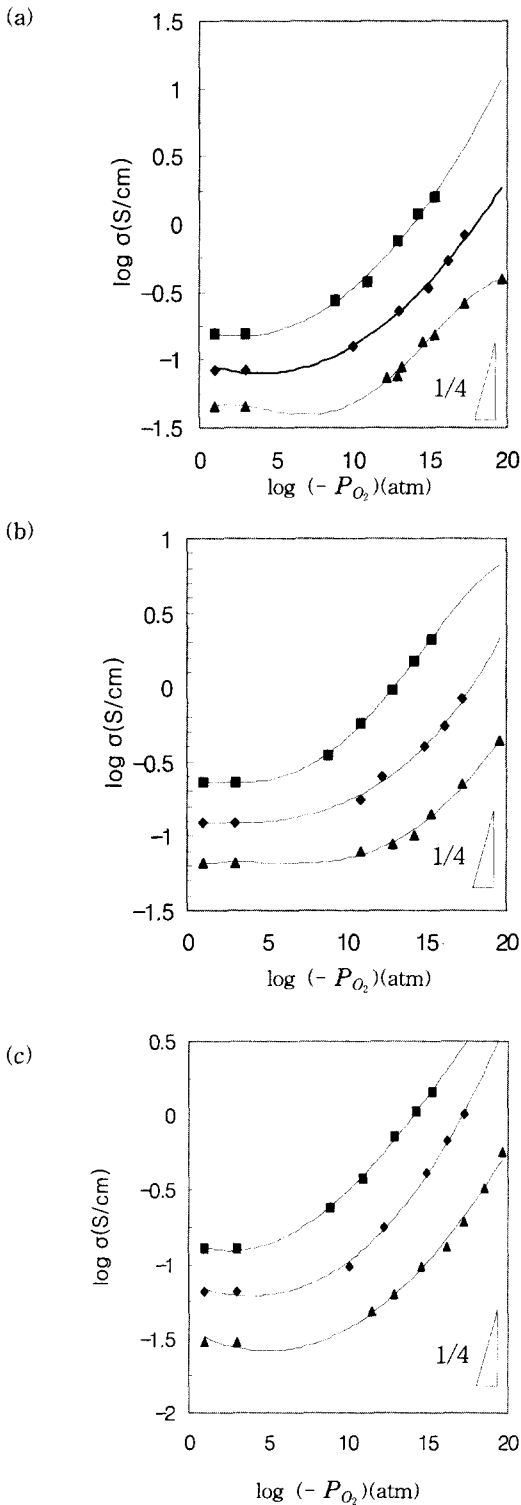


그림 2. 각각의 조성에 대해서 T와 산소분압에 따른 전기전도도 a) $x=0$, (b) $x=0.05$, (c) $x=0.1$ and (d) $x=0.2$ ■ 1,000°C, ◆ 900°C and ▲ 800°C.

Fig. 2. Electrical conductivities of $[(CeO_2)_{1-x}(ZrO_2)_x]_{0.8}(SmO_{1.5})_{0.2}$ at various temperature with (a) $x=0$, (b) $x=0.05$, (c) $x=0.1$ and (d) $x=0.2$ ■ 1,000°C, ◆ 900°C and ▲ 800°C.

과 일치했다. 온도가 낮아짐에 따라 산소분압과 무관한 영역이 늘어남을 볼 수 있다[15-18].

Zr이 증가함에 따라 환원이 일어나는 분압이 높아짐을 알 수 있다. 온도가 낮아짐에 따라 전자전도도의 최고치를 보이는 산소분압이 낮은 쪽으로 이동하는 것이 보이며 이것은 Ce이온의 환원이 적게 일어난다는 것과 순수한 산소분위기에서 온도가 낮아짐에 따른 이온전도도의 감소보다 전자전도도의 감소가 큼을 알 수 있다.[19-22] Zr이 첨가될 때 근본적으로 결합농도에는 변화를 주기 않기 때문에 전도도의 전하의 이동과 전도매카니즘의 변화로 설명된다.

그림 3은 순수한 산소분위기하에 600~1,000°C까지의 범위에서 전기전도도 변화를 보여주고 있다. 따라서 순수한 산소분위기에서 전기전도도와 $1/T$ 의 관계 그래프로부터 활성화 에너지를 구할 수 있다.

그 값은 Zr이 첨가되지 않은 CSO에서 0.80 ± 0.01 eV에서 Zr이 20%가 첨가된 CSO는 $0.96 \pm$

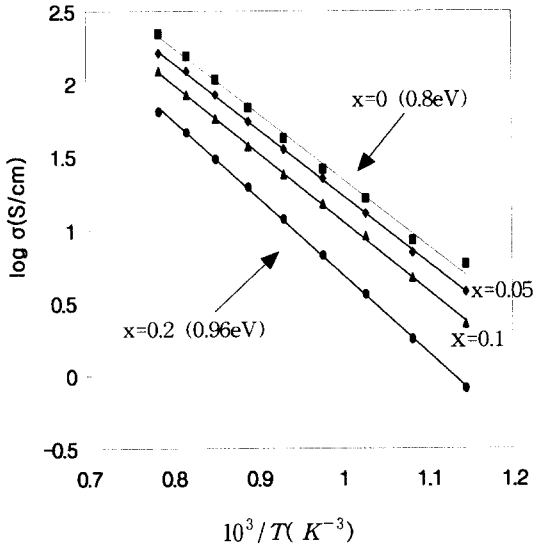


그림 3. 순수한 산소분위기하에 T와 전기전도도.
 Fig. 3. Electrical conductivity versus $1/T$ of $[(CeO_2)_{1-x}(ZrO_2)_x]_{0.8}(SmO_{1.5})_{0.2}$ under pure oxygen atmosphere.

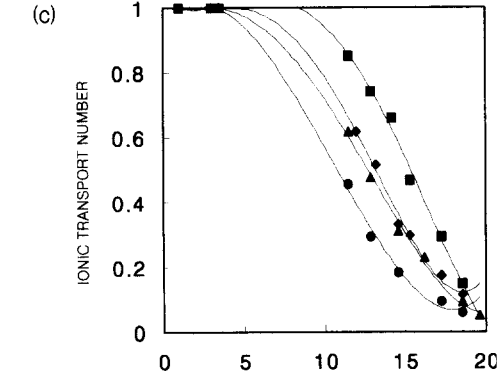
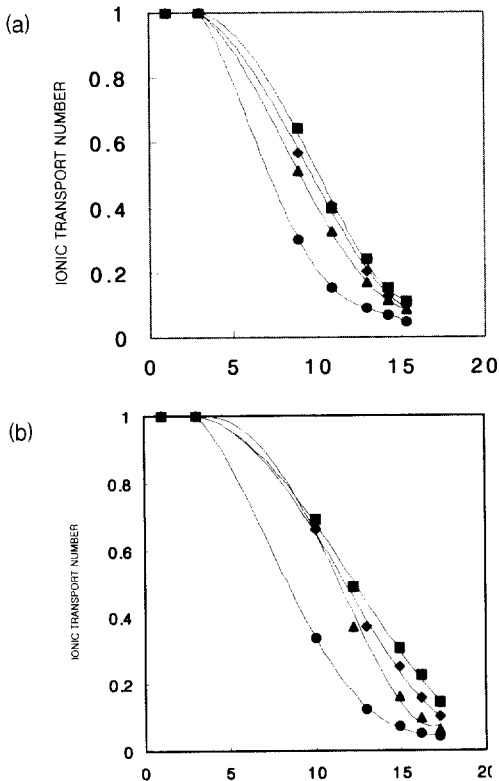


그림 4. T와 조성에 대한 Fig1.으로부터 산소분압에 따른 t_i , ■(x=0), ◆(x=0.05), ▲(x=0.1) and ●(x=0.2).

Fig. 4. The ionic transference number, t_i , as a function of P_{O_2} as derived from Fig.1. for each temperature and composition ■(x=0), ◆(x=0.05), ▲(x=0.1) and ●(x=0.2).

0.01eV까지 ZrO_2 의 함량증가에 따라 활성화에너지도 증가한다. 이는 크기가 작은 Zr^{4+} 이온이 상대적으로 큰 Ce^{4+} 이온을 치환함에 따라 격자의 뒤틀림에 의하여 산소이온의 전도가 어려워지기 때문에 활성화에너지가 증가되는 것으로 볼 수 있다.

그림 3에서 보여지는 순수산소에서의 전기전도도와 그림 1에서 보여지는 온도에 따른 전기전도도의 순수산소에서의 값이 일치하지 않고 있는데, 이러한 불일치는 측정시 산화와 환원이 연속적으로 일어나는 과정에서 팽창과 수축 때문이라고 사료된다. 반복적인 측정 과정 후에 어떤 시편은 깨어지는 것을 볼 수 있었다[18].

3.2 Transference Number

산소분압에 따른 전기전도도는 최소자승법으로 fitting하면 전체전기전도도에서 이온전도도와 전자전도도를 구할 수 있다.

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_e$$

전체전기전도도는 p_{O_2} 에 무관한 부분인 σ_i 와 $p_{O_2}^{-1/4}$ 에 비례하는 부분인 σ_e 의 합이다. 산소분압에 의존하므로 σ_e 로부터 σ_i/σ 비를 구하여 그림4에 산소분압에 따른 t_i 를 나타내었다. 그림 4에 나타난

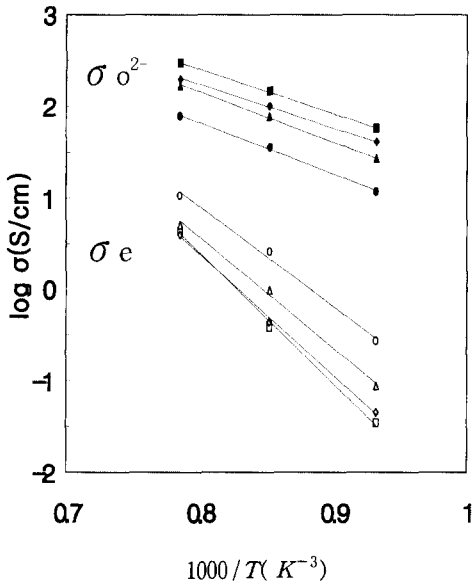


그림 5. $P_{O_2}=1\text{atm}$ 에서 이온전도도와 전자전도의 온도 의존성 $\blacksquare(x=0)$, $\blacklozenge(x=0.05)$, $\blacktriangle(x=0.1)$ and $\bullet(x=0.2)$.

Fig. 5. Temperature dependence of ionic and electronic conductivity at $P_{O_2}=1\text{atm}$ $\blacksquare(x=0)$, $\blacklozenge(x=0.05)$, $\blacktriangle(x=0.1)$ and $\bullet(x=0.2)$.

t_i 는 온도가 높아질수록 Zr 함량이 증가할수록 감소함을 알 수 있다. σ_{ion} , σ_{el} 을 이용하면 t_{el} 과 t_{ion} (ionic transference number)을 구할 수 있다. 800°C 에서 $t_i = 0.5$ 일 때 Zr이 증가함에 따라 산소분압은 10^{-15}atm 에서 10^{-12}atm 으로 낮아지며 온도가 올라감에 따라 전자전도도 즉 환원이 일어나는 부분이 늘어났다. fitting한 결과로부터 순수 산소분압하에서 산소이온 전도도와 전자 전도도와 $1/T$ 사이의 관계를 그림 5에서 볼 수 있으며 Table 1에 값을 정리하였다. 이온전도도와 전자전도도에 대한 Arrhenius plot 모두 선형이었으며 활성화 에너지는 $0.8\sim 0.95\text{eV}$ 와 $1.85\sim 2.41\text{eV}$ 이었다.

그림 5에서 보면 전자전도도의 활성화에너지가 크다. Zr 함량이 증가함에 따라 산소이온전도도와 전자전도도사이의 거리는 Zr이 첨가될수록 폭이 줄어들며 산소이온전도도는 감소하고 전자전도도는 증가함을 알 수 있다.

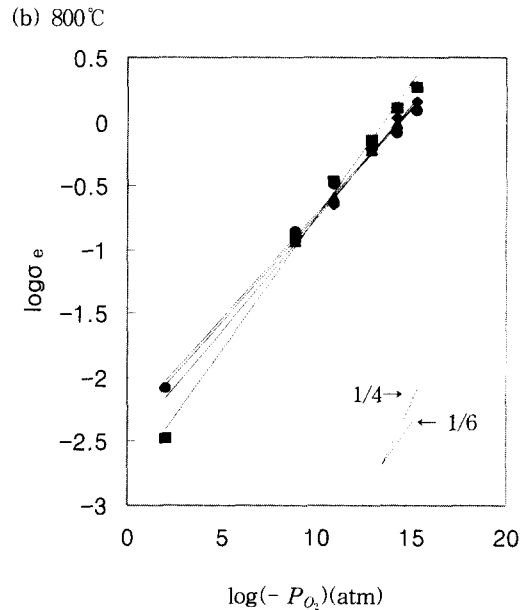
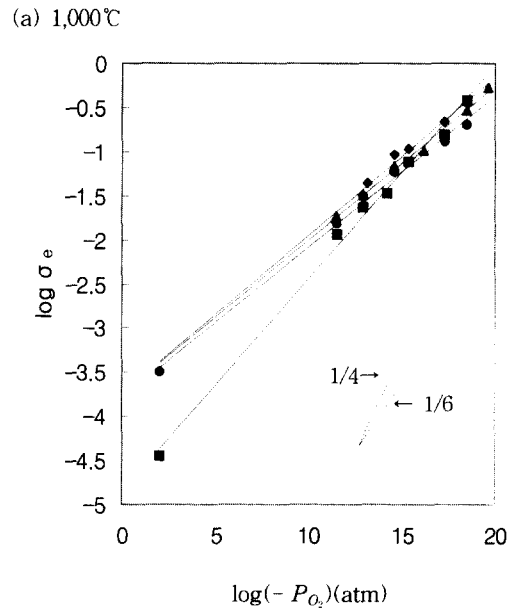


그림 6. T와 조성에 대한 산소분압과 t_e 와의 관계 (a) 1000°C and (b) 800°C $\blacksquare(x=0)$, $\blacklozenge(x=0.05)$, $\blacktriangle(x=0.1)$ and $\bullet(x=0.2)$.

Fig. 6. Electronic transference number of $[(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{ZrO}_2)_x]_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$ versus oxygen partial pressure at (a) 1000°C and (b) 800°C $\blacksquare(x=0)$, $\blacklozenge(x=0.05)$, $\blacktriangle(x=0.1)$ and $\bullet(x=0.2)$.

표 1. $[(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{ZrO}_2)_x]_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$ 이온전도도와 전자전도도.

Table 1. The oxide ion and electronic conductivity in $[(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{ZrO}_2)_x]_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$.

x	$\sigma_{e_2} / \text{Scm}^{-1} = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$		$\sigma_{e_1} / \text{Scm}^{-1} = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$	
	Q(eV)	A (ohm · cm) ⁻¹ · K	Q(eV)	A (ohm · cm) ⁻¹ · K
0	0.82	1.7×10^6	2.41	5.5×10^{11}
0.05	0.82	1.07×10^6	2.25	9.2×10^{10}
0.1	0.91	3.14×10^6	2.04	1.56×10^{10}
0.2	0.96	2.13×10^6	1.85	3×10^9

그림 6은 800°C와 1,000°C에서 조성에 따른 t_{e_1} 을 구한 결과이다. 온도에 대하여 조성과 산소분압으로부터 t_{e_1} 을 구하면 높은 산소분압에서 산소이온전도도의 감소는 크기가 작은 Zr^{4+} 이온이 상대적으로 큰 Ce^{4+} 이온을 치환함에 따라 격자의 뒤틀림에 의하여 산소이온의 전도도가 어려워지기 때문이고 낮은 산소분압하에서는 Zr함량에 상관없이 t_{e_1} 은 비슷함을 알 수 있다.

전자전도도가 800~1,000°C사이의 온도범위에서 산소분압에 대한 의존도가 다름을 볼 수 있다. 이러한 경향은 문헌의 결과와 일치하며 기울기가 조성에 따른 -1/4에서 -1/6사이의 기울기를 갖음을 볼 수 있는데 온도가 증가함에 따라 Ce이온내에서 전자농도가 증가하고 oxygen stoichiometry가 변하기 때문이라고 설명하고 있다.

4. 결론

$[(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{ZrO}_2)_x]_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$ (x=0, 0.05, 0.1, 0.2) 고용체의 전기전도도 분석을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

높은 산소분압상태에서는 전기전도도는 산소분압과 독립적이며 Zr함량이 증가함에 따라 감소하였다. 이에 반해 낮은 산소분압하에서 전기전도도는 산소분압이 감소함에 따라 증가하였으며 Zr함량에는 영향을 받지 않았다. 이것은 Zr이 첨가될 때 근본적으로 결합농도에는 변화를 주지 않기 때

문에 전체 전도도의 증가는 산소이온의 이동과 전도메카니즘의 변화로 설명할 수 있다. 이는 이온반경이 작은 Zr이온이 Ce이온을 치환함에 따라 격자(lattice)의 변형에 의하여 산소이온의 전도가 어려움을 볼 수 있다.

Least square fitting하여 transference number를 계산하면 Zr이 첨가될수록 이온전도도의 활성화에너지는 감소하고 전자전도도의 활성화에너지는 증가하였다.

Least square fitting으로부터 구한 산소분압과 전자전도도(σ_{e_1})의 기울기는 온도가 올라감에 따라 -1/4에서 -1/6으로 변화하였다. 이는 온도에 대하여 Ce이온내에서 환원이 되는 전자의 농도가 증가하는 것으로 사료된다.

참고 문헌

- [1] W. L. Worrel, "Oxide solid electrolyte", Topics Applied Physis: Solid Electrolyte, Vol. 21, p. 143, 1977.
- [2] A. Kopp, H. Nafe, and W. Wepper, "Characterization of the electronic charge carrier in TZP", Solid State Ionics, Vol. 53-56, p. 853, 1992.
- [3] T. Kudo and K. Fueki, "Solid State Ionics", Kodansha, Ltd., Tokyo, p. 67, 1990.
- [4] H. Altdorfer and K. Honegger, in Proceedings of the 1st Swiss Conference on Materials Research for Engineering System, B. Ilschner, M. Hofmann, and F. Meyer-Olbersleben, Editors, Technische Rundschau, Sion, Switzerland, p. 56, 1994.
- [5] H. Yahiro, K. Eguchi, and H. Arai, "Electrical properties and reducibilities of ceria-rare earth oxide systems and their application to solid oxide fuel cell", Solid State Ionics, Vol. 36, p. 71, 1989.
- [6] B. C. H. Stee, in: High Conductivity Solid Ionics Conductors, ed. T. Takahashi, World Scientific, Singapore, 1989.
- [7] S. Wang, H. Inaba, and H. Tagawa and T. Hashimoto, "Nonstoichiometry of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9-x}$ ", J. Electrochem. Soc, Vol. 144, No. 11, p. 2590, 1997.
- [8] D. L. Maricle, T. E. Swarr, and S.

- karavolis, "Enhanced ceria-A low temperature SOFC electrolyte", *Solid State Ionics.*, Vol. 52, p. 173, 1992.
- [9] 박성용, 최광훈, 이주신, "Fine powder synthesis and it's sintering characteristics of Gd_2O_3 doped CeO_2 by the oxalate coprecipitation method.", *전기전자재료학회논문지*, 15권, 1호, p. 46, 2002.
- [10] 신동선, 장복기, 임용무, "Microstructure and electrical conducting properties of Cd_2O_3 - Y_2O_3 - CeO_2 solid electrolyte", *전기전자재료학회논문지*, 12권, 1호, p. 44, 1999.
- [11] 김중빈, 신동선, 장복기, 임용무, 김동근, 윤성도, "The effect of sintering time in the microstructure and electric conductivity of $(Cd_2O_3)_{0.05}(Y_2O_3)_{0.05}(ZrO_2)_{0.9}$ system", *전기전자재료학회논문지*, 11권, 12호, p. 1099, 1998.
- [12] 신동선, 김윤희, 장복기, 임용무, 박종혁, "The effect BaO addition on the microstructure and electrical conductivity of GYC", *전기전자재료학회논문지*, 12권, 10호, p. 848, 1999.
- [13] T. Mori and H. Yamamura, "Preparation of an alkali-element-doped CeO_2 - Sm_2O_3 system and its operation properties as the electrolyte in planar solid oxide fuel cell", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 79, No. 12, p. 3309, 1996.
- [14] G. Chiodelli, G. Fore, and M. Scagliotti, "Electrical properties of the ZrO_2 - CeO_2 system", *Solid State Ionics.*, Vol. 91, p. 109, 1996.
- [15] B. Cales and J. baumard, "Mixed conduction and defect structure of ZrO_2 - CeO_2 - Y_2O_3 solid solution", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 131, No. 10, p. 2407, 1984.
- [16] K. Kawamura, K. Watanabe, and Y. Nigara, A. Kaimai, T. kawada, and J. Mizusaki, "Oxygen permeability, electronic and ionic conductivities and defect chemistry of ceria-zirconia-calcia system: $(Ce_{1-x}Zr_xO_2)_{0.9}(CaO)_{0.1}$ ($X = 0, 0.1, 0.2$)", *Kor. J. Ceram.*, Vol. 4, No. 2, p. 146, 1998.
- [17] R. F. Reidy and G. Simkovich, "Electrical conductivity and point defect behavior in ceria-stabilized zirconia", *Solid State Ionics.*, Vol. 62, p. 85, 1993.
- [18] H. L. Tuller and A. S. Nowick, "Doped ceria as a solid oxide electrolyte", *J. electrochem. Soc.*, Vol. 122, No. 2, p. 255, 1975.
- [19] P. Hagemuller and W. Van Gool, "Solid Electrolytes", Academic Press, New York, p. 341, 1978.
- [20] R. Gerhardt and A. S. Nowick, "Grain-boundary effect in ceria doped with trivalent cation: 1, electrical measurement", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 69, No. 9, p. 641, 1986.
- [21] R. T. Dirstine, R. N. Blumenthal, and T. F. Kuech, "Ionics conductivity of calcia, yttria, and rare earth-cerium dioxide", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 126, No. 2, p. 264, 1979.
- [22] H. L. Tuller and A. S. Nowick, "Doped ceria as a solid oxide electrolyte", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 122, No. 2, p. 255, 1975.