

Preparation and Sintering Characteristics of Gd-Doped CeO₂ Powder by Oxalate Co-Precipitation

In-Dong Han, Kwang-Young Lim, and Soo-Man Sim[†]

School of Materials Science and Engineering, Hongik University, Chungnam 330-701, Korea
(Received October 2, 2006; Accepted October 17, 2006)

옥살산 공침법에 의한 Gd-Doped CeO₂ 분말의 합성 및 소결 특성

한인동 · 임광영 · 심수만[†]

홍익대학교 재료공학부

(2006년 10월 2일 접수; 2006년 10월 17일 승인)

ABSTRACT

GDC20(Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}) powder was synthesized by oxalate co-precipitation and milling and its thermal decomposition, phase formation, and sinterability were investigated. As-prepared precipitates were non-crystalline due to the milling process and completely decomposed at 400°C. The powder calcined at 800°C for 2 h contained fine platy particles with an average size of 0.69 μm. Attrition milling of the calcined powder for 2 h had a little milling effect, resulting in a slight decrease in the particle size to 0.45 μm. The milled powder consisted of small spherical primary particles and some large particles, which had been agglomerated during calcination. Due to the excellent sinterability of the powder, sintering of the powder compacts for 4 h showed relative densities of 78.7% at 1000°C and 97.8% at 1300°C, respectively. Densification was found to almost complete at temperature above 1200°C and a dense and homogeneous microstructure was obtained. A rapid grain growth occurred between 1200°C and 1300°C. Grains in 0.1~0.5 μm sizes at 1200°C grew to 0.2~2 μm and their size distribution became broader at 1300°C.

Key words : SOFC, GDC, Co-precipitation, Oxalate, Sinterability

1. 서 론

고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell)의 전해질로서 가장 많이 연구되고 있는 YSZ는 800°C 이상의 온도에서 작동되어야 하므로 작동온도에서 구성요소 간의 반응으로 인하여 SOFC 시스템의 열안정성이 저하될 뿐만 아니라, 연결재와 밀봉재 등의 재료 선택도 제한되는 등 많은 문제점이 야기된다. 따라서 이를 해결하기 위한 방안으로 새로운 전해질을 개발하여 작동온도를 낮추려는 연구가 큰 과제로 대두되고 있다.

Gd로 도핑한 CeO₂(GDC)는 YSZ 보다 이온전도도가 높기 때문에 중저온형 SOFC 전해질로서 각광을 받고 있다.^{1,2)} 그러나 Ce와 Gd 산화물 분말을 혼합하여 Gd를 CeO₂에 완전히 고용시키고 치밀한 GDC를 얻으려면 1500°C 이상의 온도에서 장시간 소결해야하므로 전극 물질과의 동시소성이 어려워진다.^{2,3)} 최근에는 소결성이 우수한 나노분말을 사용하여 저온에서 치밀한 GDC를 제조하려는 연구가 활발히 진행되고 있지만 고가의 분말이라 SOFC

의 제조비용이 높아지는 단점이 있다.³⁻⁶⁾ 이외에도 전이 금속 산화물을 첨가하여 소결을 촉진시키려는 연구도 이루어지고 있다.⁷⁻¹⁰⁾

저온소결이 가능한 CeO₂계 산화물 분말을 합성하기 위해 수화물 침전법,¹¹⁾ 옥살산 공침법,¹²⁻¹⁶⁾ 수열합성법,¹⁷⁾ 졸-겔법,¹⁸⁻²⁰⁾ glycine-nitrate법^{21,22)} 등의 다양한 분말 합성법이 사용되고 있다. 이 중에서 옥살산 공침법은 침전물의 분해온도가 비교적 낮고, 분해 부산물이 남지 않으며, 저온에서 고용체 형성이 가능하고, 또한 하소 분말의 분쇄가 용이하여 소결성이 우수한 미분말을 얻을 수 있는 장점이 있다. 그러나 분말의 특성은 옥살산 용액의 pH 조건과 하소 분말의 분쇄방법에 따라 달라지므로 소결성도 이에 좌우된다.^{12-14,16)}

Herle 등¹²⁾은 분쇄가 잘 되고 소결성이 좋은 YDC(Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{1.95}) 분말을 얻으려면 고농도의 옥살산 용액과 산성 pH에서 공침을 피하여야 하며, 습식분쇄 보다 건식분쇄가 분쇄효과가 크며 분말의 소결성도 우수하여 1400°C에서 98%의 밀도를 얻었다고 하였다. Zhang 등¹⁴⁾은 중성의 옥살산 용액으로부터 GDC20(Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}) 분말을 합성하고 소결성을 조사하였는데, 이들은 하소 분말을 planetary mill로 건식분쇄하면 응집체를 제거하고 입자 크기를 감소시키는 효과가 크다고 주장하였다. Torrens 등¹³⁾도 중성의

[†]Corresponding author : Soo-Man Sim

E-mail : smsim@hongik.ac.kr

Tel : +82-41-860-2518 Fax : +82-41-860-6561

옥살산 용액으로부터 합성한 GDC20 분말로 1650°C에서 98% 이상의 소결밀도를 얻었으나, 입자 크기가 비슷한 산화물 분말을 혼합한 경우에는 밀도가 ~85%에 불과하였다고 하였다. 한편, Higashi 등¹⁶⁾은 pH를 조절하지 않은 옥살산 용액으로부터 희토류 원소가 도핑된 CeO₂ 분말을 합성한 결과, 침전물과 하소 분말의 입자 크기는 농도에 의존하며 소결체의 결정립 크기는 도핑한 이온이 클수록 커진다고 하였다.

하소과정에서 형성되는 큰 응집입자를 제거하기 위해 과도하게 분쇄하면 분쇄 매체의 마모로 인한 불순물이 분말에 유입될 수 있으며, 불순물은 소결뿐만 아니라 전해질의 물성에도 나쁜 영향을 줄 수가 있다. 따라서 본 연구에서는 하소 분말의 과도한 분쇄를 피하고자 옥살산 공침과정에서 분쇄를 동시에 행하여 GDC20 분말을 합성하고, 침전물의 열분해 및 상형성 거동, 하소 분말의 분쇄 특성과 소결성 등을 조사하였다.

2. 실험 방법

GDC20 분말의 합성을 위한 출발원료로서 Ce 질산염(Ce(NO₃)₃·H₂O, 99%, Aldrich), Gd 질산염(Gd(NO₃)₃·6H₂O, 99.9%, Aldrich) 및 옥살산(C₂H₂O₄·2H₂O, 99%, Aldrich)을 사용하였다. Ce와 Gd 질산염과 옥살산을 각각 탈이온수에 용해시켜 농도가 0.43 M과 0.44 M인 Ce, Gd 질산염 용액과 0.5 M인 옥살산 용액을 제조하였다. Ce와 Gd 용액을 Ce와 Gd의 몰 비가 4:1이 되도록 혼합하고, 옥살산 용액은 금속이온 농도의 1.5배가 되도록 하고 암모니아수에 pH를 6.5로 조절하였다.

옥살산 용액을 ZrO₂ ball(φ2 mm)이 담긴 attrition jar에 주입하여 저속으로 교반하면서 옥살산 용액이 jar에서 외부 용기로 순환되도록 하였다. 옥살산 용액이 담긴 attritor의 교반속도를 600 rpm으로 증가하고 질산염 혼합용액을 첨가하여 침전반응이 충분히 일어나도록 한 다음, 옥살산 용액과 침전물이 섞여 있는 슬러리를 추가로 교반하고 슬러리의 pH를 6.5로 유지하였다. 침전물은 filter press (Millipore)를 사용하여 여과하고 탈이온수와 에탄올로 세척을 반복한 후 80°C에서 12시간 건조하였다. 건조된 분말을 800°C에서 2시간 하소한 후, 에탄올과 혼합하고 ZrO₂ ball과 attrition mill로 2시간 동안 분쇄하였다.

소결용 시편은 분쇄한 분말에 결합제(0.5 wt%, PVB, Aldrich)를 첨가하고, 50 MPa의 압력으로 일축가압하여 직경 15 mm의 원통형 pellet 형태로 성형한 다음 200 MPa의 압력으로 냉간정수압 성형(cold isostatic press)을 하였다. 소결은 시편을 600°C에서 2시간 유지하여 결합제를 제거하고 1000~1400°C의 온도에서 4시간 동안 공기 중에서 행하였다.

침전물의 열분해 거동은 TG/DTA(TG-DTA 2000, MAC

Science)를 이용하여 5°C/min의 승온속도로 공기 중에서 1200°C까지 열분석하여 조사하였다. GDC 공침과 같은 조건으로 합성한 Ce와 Gd 침전물도 함께 열분석하였다. 하소 분말에 존재하는 결정상은 분말을 400~1000°C에서 2시간 동안 하소하여 XRD(CuKα, M03XHF, MAC Science)로 조사하고, 소결 시편에 대해서도 XRD로 상 분석을 행하였다.

격자상수 측정에는 1300°C에서 소결한 시편의 분말을 0.5° 2θ/min의 scanning speed로 55~120°의 2θ 범위에서 측정하여 얻은 Kα₁ 회절 peak를 사용하였다. 측정오차를 줄이기 위해 순도 5 N의 Si 분말을 외부 표준물질로 사용하여 시료의 회절 peak에 대한 2θ 값을 보정하였다. 격자상수는 입방정에 대한 정밀격자상수 측정 프로그램(MAC Science)을 사용하여 계산하였으며, 측정오차는 ±0.00006 nm이었다.

분말의 입도는 레이저회절 입도분석기(SALD-2001, Shimadzu)로 측정하였다. 성형 시편의 체적밀도는 수은 기공률 측정장치(Pore Sizer 9320, Micromeritics)로 측정하였고, 소결 시편의 체적밀도는 Archimedes 법으로 구하였다. 상대밀도는 GDC20 소결체의 격자상수 값으로부터 계산한 이론밀도(7.22 g/cm³)와 체적밀도로부터 구하였다. 분말의 형상과 소결시편의 미세구조는 SEM(FE-SEM, JEOL, Japan)으로 관찰하였다. 소결 시편의 경우, 시편을 0.25 μm diamond paste로 최종 연마하고 소결온도 보다 100°C 낮은 온도에서 1시간 동안 열에칭하였다. 소결시편의 결정립의 크기와 분포는 line intercept법을 이용하여 SEM 사진으로부터 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

옥살산 공침에서 pH를 조절하지 않은 옥살산 용액을 사용하면 옥살산염 수화물(oxalate hydrate)이 침전되고,¹⁶⁾ 중성의 옥살산 용액을 사용하면 암모늄 옥살산염 수화물(ammonium oxalate hydrate)이 침전되는 것으로 알려져 있다.¹²⁾ 따라서 Fig. 1의 TG/DTA 곡선은 pH 6.5인 옥살산 용액으로부터 얻은 암모늄 옥살산염 침전물의 열분해 거동을 나타내는 것으로, 침전물은 결정수가 탈수하는 단계와 공기 중에서 암모늄 옥살산염이 분해하고 산화하는 단계로 분해한다.

Fig. 1(a)는 Ce 침전물(NH₄Ce(C₂O₄)₂·H₂O)에 대한 것으로, 308°C에서 나타난 강한 발열 peak는 암모늄 옥살산염의 분해에 의한 것이다. 결정수의 탈수에 의한 흡열 peak가 나타나지 않고 ~150°C까지 중량감소가 계속 일어나는 것은 시료를 건조하는 과정에서 결정수가 부분적으로 탈수되었기 때문으로 보인다. Gd 침전물(NH₄Gd(C₂O₄)₂·H₂O)은 Fig. 1(b)에서와 같이 Ce 침전물 보다 다소 복잡한 열분해 거동을 나타내고 있다. 흡열 peak(125°C, 194°C)는

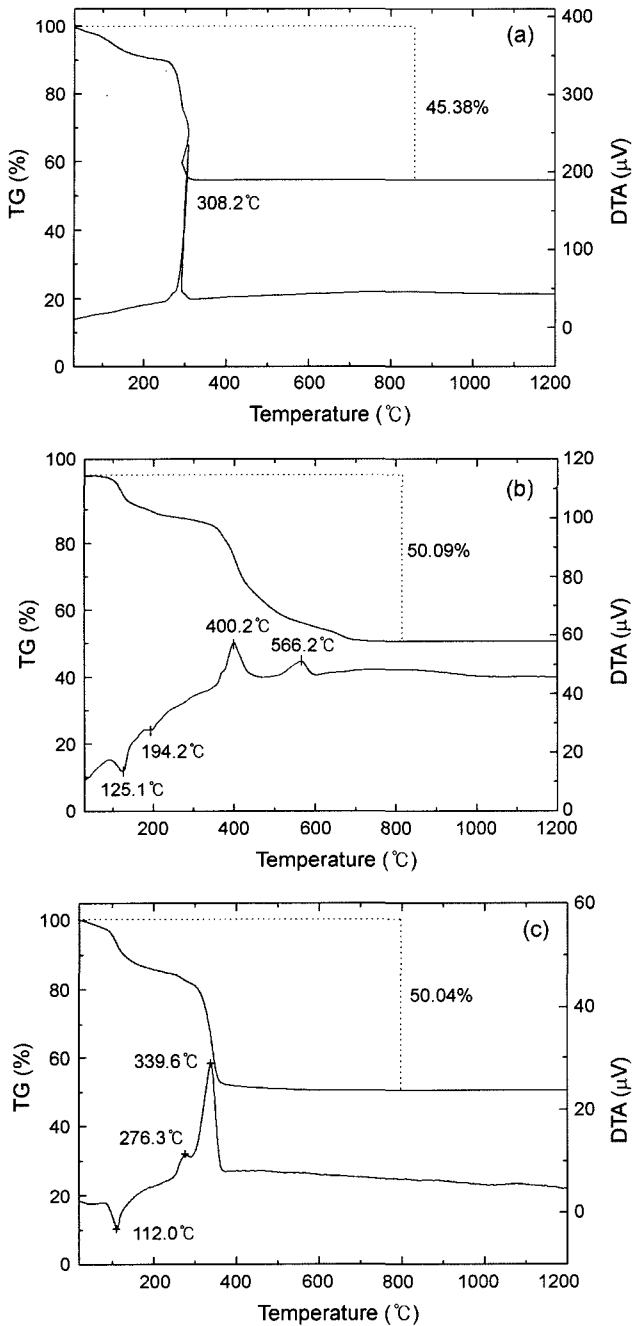


Fig. 1. TG/DTA curves of as-prepared powder at a heating rate of 5°C/min in air: (a) Ce precipitate, (b) Gd precipitate, and (c) GDC precipitate.

결정수의 탈수에 의한 것으로 첫 단계의 중량감소와 일치하며, 탈수 후에는 무수 암모늄 옥살산염의 분해에 기인하는 발열반응(400°C, 566°C)이 수반되면서 중량감소가 일어나 전체 중량감소는 50.1%로 이론적인 중량감소(50.9%)와 거의 일치하였다. 한편, GDC 공침물에는 Ce가 대부분 존재하므로 Ce 침전물의 분해에 해당하는 열분해 거동이 더 잘 나타나고 있다. 공침물은 Fig. 1(c)에서와 같이 ~300°C

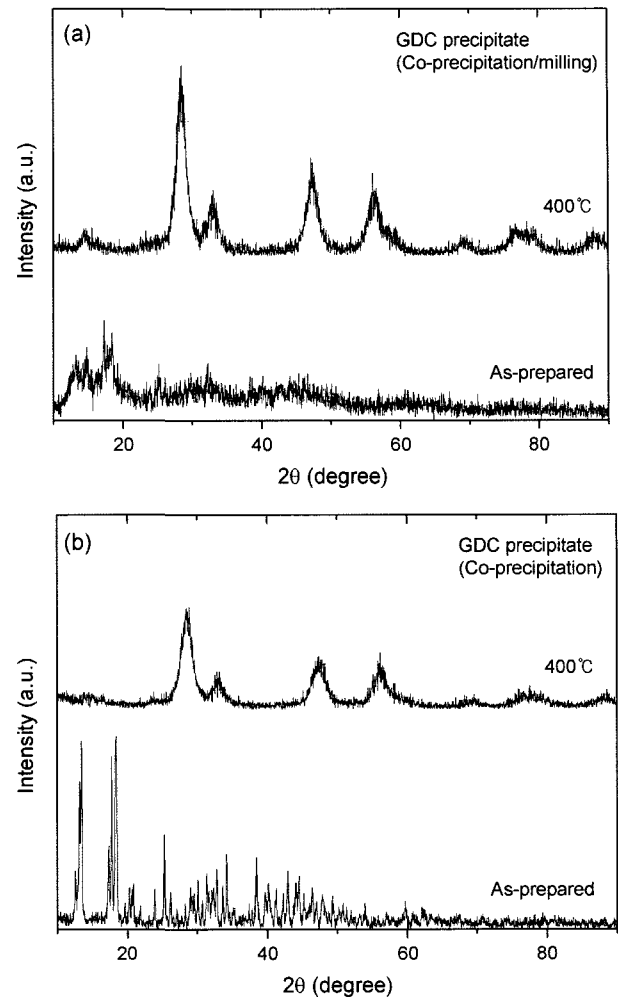


Fig. 2. XRD patterns of GDC precipitates prepared by (a) co-precipitation and milling and (b) co-precipitation.

까지 완전한 중량감소가 일어난 후에 급격한 중량감소와 더불어 400°C 보다 낮은 온도에서 완전히 분해되었다. 첫 번째의 중량감소와 흡열 peak(112°C)는 공침물의 탈수에 의한 것이며, 두 번째 중량감소와 함께 나타난 발열 peak(276°C, 340°C)는 공침물의 분해를 나타낸다. 전체 중량감소는 50%로 공침물의 이론적인 중량감소(51.1%)와 거의 비슷하게 나타났다.

Fig. 2는 공침과정에서 분쇄한 침전물과 분쇄하지 않은 침전물의 XRD pattern으로서 분쇄가 침전물에 미치는 영향을 보여준다. 옥살산 공침법에서는 판상의 결정질 침전물이 얻어지는데, 공침과 분쇄에 의해 합성한 침전물은 매우 작은 결정질의 입자로 분쇄되었기 때문에 Fig. 2(a)의 XRD pattern에서와 같이 거의 비정질이었으며, 400°C에서 결정화가 잘 일어나서 비교적 강한 회절 peak가 나타났다. 반면에 공침만으로 얻은 침전물은 Fig. 2(b)에서 보듯이 결정질이었고, 400°C에서는 Fig. 2(a)에 비하여 회절 강도가 낮으므로 결정화가 덜 일어났음을 알 수 있다.

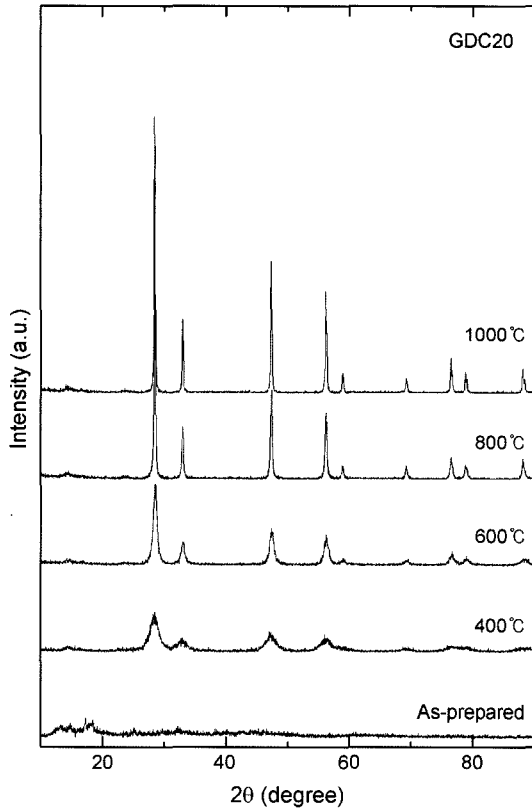


Fig. 3. XRD patterns of as-prepared powder calcined at various temperatures.

Fig. 3은 공침과 분쇄에 의해 합성한 침전물을 2시간 동안 하소한 분말의 XRD pattern이다. 하소온도 400°C에서 넓은 회절 peak의 폭은 하소에서 생성된 산화물 입자들이 미세한 결정으로 존재함을 나타낸다. 하소온도가 1000°C까지 높아지면서 회절 peak의 강도가 점차 증가하여 결정상이 잘 발달하였음을 알 수 있다. 하소한 분말에는 CeO₂에 해당하는 회절 peak만이 관찰되었고, 회절강도가 큰 Gd₂O₃ peak들이 CeO₂ 회절 peak와 서로 일치하기 때문에 Gd₂O₃의 존재를 확인할 수 없었다. 그러나, Ce와 Gd가 잘 혼합되어 있는 공침물은 하소과정에서 고용체가 형성되지만, 산화물을 혼합한 경우에는 1600°C에서 Gd가 완전히 고용된다고 알려져 있다.³⁾

Fig. 4는 1300°C에서 4시간 소결한 시편의 XRD pattern으로 면지수를 회절 peak에 표시하였다. XRD pattern은 800°C 이상에서 하소한 분말의 XRD pattern과 동일하였다. 이온 반경이 Ce⁴⁺(0.097 nm) 보다 큰 Gd³⁺ 이온(0.105 nm)이 CeO₂에 고용되면 격자상수가 증가하는데, 입방정 단위격자에 기초하여 구한 격자상수는 0.5422 nm로 문헌에 발표된 GDC10의 격자상수(0.5417 nm) 보다는 크고 GDC20의 격자상수(0.5425 nm) 보다 약간 작게 나타났다.^{2,15)}

공침물을 800°C에서 하소하고 분쇄한 분말의 입도는 Fig. 5에 나타나 있다. Fig. 6(a)와 (b)는 각각 하소한 분말

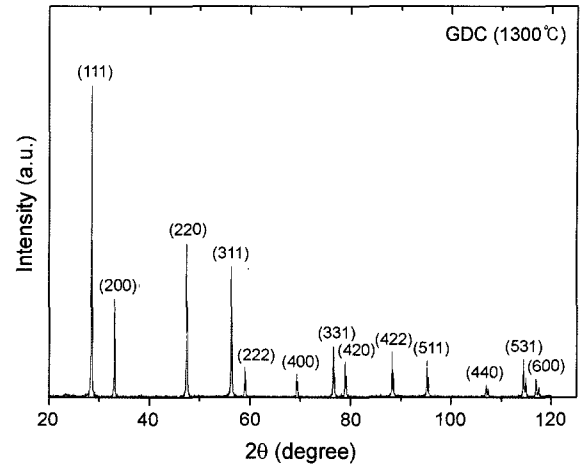


Fig. 4. XRD pattern of GDC sintered at 1300°C for 4 h.

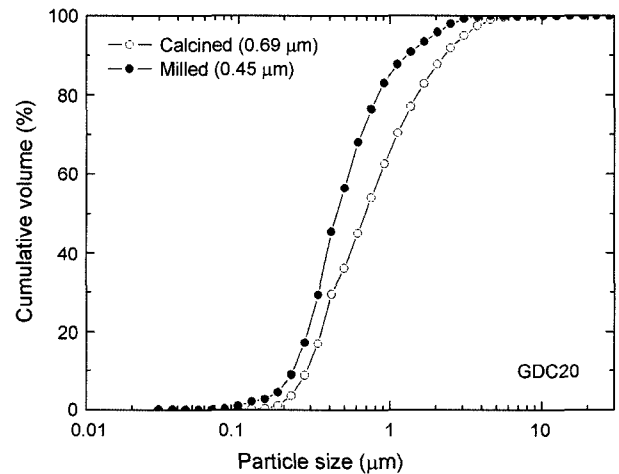


Fig. 5. Particle size distributions of calcined and attrition-milled powders.

과 분쇄한 분말의 SEM 사진이다. 하소 분말은 Fig. 6(a)에서와 같이 공침과정에서 이미 분쇄된 판상의 침전물이 하소되어 평균 입경이 0.69 μm으로 나타났으며, 잘 분쇄되지 않은 침전물이 하소된 것으로 보이는 큰 입자(>1 μm)들이 분말에 ~35% 남아 있었다. 한편, 분쇄한 분말은 2시간의 분쇄에도 불구하고 분쇄 효과가 커지 않아 평균 입경이 0.45 μm으로 하소분말에 비하여 약간 작아졌고, ~1 μm 보다 큰 하소 입자들이 ~20% 정도 제거되었다. Fig. 6(b)에서와 같이 분말입자는 매우 작은 구상의 일차 입자로 이루어져 있으며, 하소과정에서 강하게 응집되어 분쇄되지 않고 남아있는 큰 입자(>0.5 μm)들도 관찰되었다.

Fig. 7은 1000~1400°C에서 4시간 소결한 시편의 밀도와 개기공률(open porosity)을 나타낸 것이다. GDC 분말은 60.7%의 성형밀도를 나타내었으며, 1000°C와 1200°C 사이의 온도에서 치밀화가 급속히 일어나서 1000°C에서 78.7%인 밀도가 1200°C에서 97.4%에 달하였다. 이와 함께 개

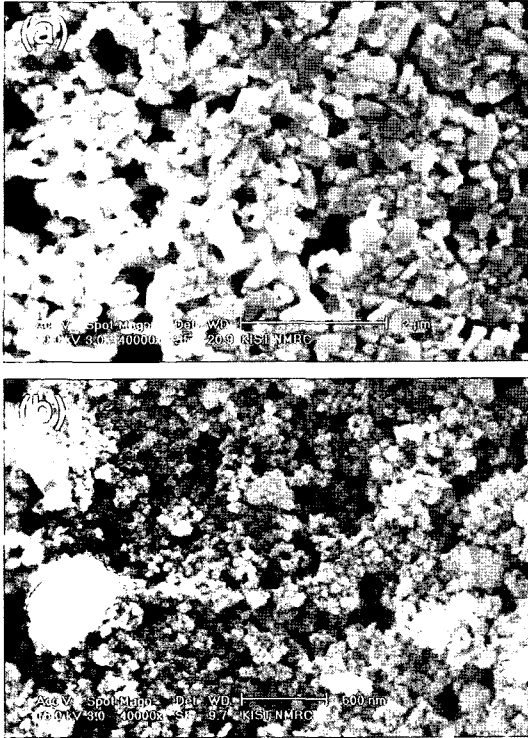


Fig. 6. SEM micrographs of powders: (a) calcined and (b) attrition-milled.

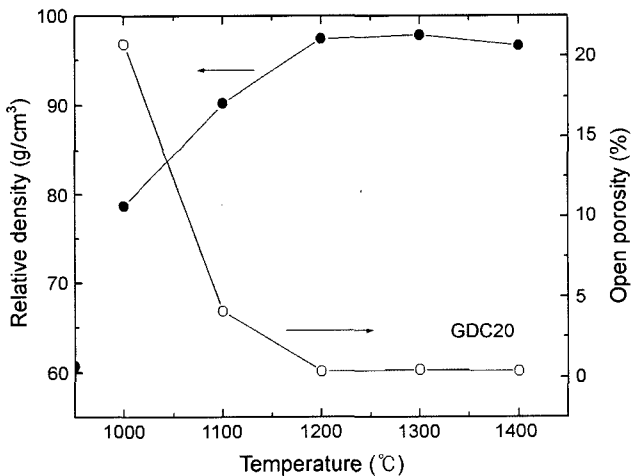


Fig. 7. Relative densities and open porosities of the samples sintered for 4 h at various temperatures.

기공률도 1000°C의 21%에서 1200°C에서 0.4%로 급감하였다. 치밀화는 1200°C 이상의 온도에서 거의 완료되어 밀도가 1300°C에서 97.8%로 약간 증가하였고 개기공률도 더 이상 변화가 없었으나, 1400°C에서는 밀도가 다소 감소하였다.

본 연구에서 합성한 GDC20 분말의 소결성은 산화물 혼합법과 옥살산염 공침법으로 제조한 분말보다 우수한 것으로 나타났다. Ma 등³⁾은 입자 크기가 ~0.5 μm인 CeO₂와

Gd₂O₃ 분말을 혼합하여 소결한 GDC20의 밀도는 1300°C에서 73%에 불과하였고 1600°C에서 97% 이상의 밀도를 얻었다. Torrens 등¹³⁾도 입자 크기가 ~0.3 μm인 GDC20 분말로 1650°C에서 98%의 밀도를 얻었으나, 1400°C에서는 밀도가 86%에 불과하였다. 한편, 옥살산 공침법과 건식 불밀을 이용하여 YDC20(Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{1.9}) 분말을 만든 Herle 등¹²⁾과 희토류가 도핑된 CeO₂ 분말을 만든 Higashi 등¹⁶⁾은 1200°C에서는 95%의 밀도를 얻었으며 1400°C에서 밀도가 98%가 되었다고 하였다. 이들은 건식 불밀이 하소 분말의 입자 크기를 감소하는데 효과적이라고 주장하였다. 반면에, 고에너지의 planetary mill로 건식 분쇄하여 GDC20 분말을 제조한 Zhang 등¹⁴⁾은 1150°C에서 ~98%의 밀도를 얻었고, 분쇄하지 않은 분말은 ~93%에 불과하였다고 하였다. 그러나 과도하게 건식분쇄를 하면 분말에 불순물이 유입되어 소결에 영향을 미칠 수가 있다.

Fig. 8은 1000~1300°C에서 소결한 시편의 SEM 사진이며, Fig. 9는 1200°C와 1300°C에서 소결한 시편의 결정립 크기 분포이다. 소결은 1000°C에서 초기단계를 지나서 치밀화가 어느 정도 진행되었음을 보여준다. Fig. 8(a)에서 보듯이 나노 크기의 일차입자(~0.1 μm)들이 합체하여 형성된 결정립이 성장하기 시작하고 입자들 사이에 많은 기공이 존재하고 있었다. 소결온도 1100°C에서는 치밀화가 빠르게 진행되고 입성장도 계속되어 Fig. 8(b)에서와 같이 ~0.2 μm 크기로 성장한 결정립이 관찰되었고, 1200°C와 1300°C에서는 Fig. 8(c)와 (d)에서처럼 기공이 거의 없는 치밀하고 균일한 미세구조가 형성되었고, 잘 발달된 결정립과 입계가 뚜렷이 나타났다. 그러나 입성장은 두 온도 사이에서 급격히 일어나서 Fig. 9에서와 같이 1200°C에서 나노 크기(~0.1~0.5 μm)로 비교적 좁은 분포를 지닌 결정립들이 1300°C에서는 ~0.2 μm에서 ~2 μm까지 성장하였고 크기 분포도 크게 넓어졌다. 이러한 입성장 거동으로 보아 1300°C에서는 치밀화가 끝나고 결정립의 조대화가 일어나기 시작함을 알 수 있다.

본 연구에서의 결정립은 옥살산염 공침법으로 제조한 타 연구결과보다 작게 나타났다. Zhang 등¹⁴⁾은 1150°C에서 밀도가 ~98%인 GDC의 결정립은 크기가 ~0.5 μm이었으며, Higashi 등¹⁶⁾은 밀도가 98%인 1500°C에서 ~3 μm 크기의 결정립이 관찰되었다고 하였다. 한편, 고온에서 장시간 소결해야 하는 산화물 혼합법의 경우에는 비교적 큰 결정립이 보고되고 있다. Torrens 등¹³⁾은 미립의 GDC20 분말(~0.3 μm)을 혼합하여 1650°C에서 소결한 시편의 결정립 크기가 16~40 μm이라고 하였다. 한편, Ma 등³⁾은 GDC20 분말(~0.5 μm)을 사용하여 1670°C에서 밀도가 97% 이상인 시편의 결정립 크기는 순수한 CeO₂가 ~30 μm인데 비하여 ~10.5 μm에 불과하였고, Gd이 도핑되면 치밀화가 저하되고 결정립 성장도 억제된다고 주장하였다. 이와 달리 CeO₂ 미분말과 GDC20 나노분말을 사용하여

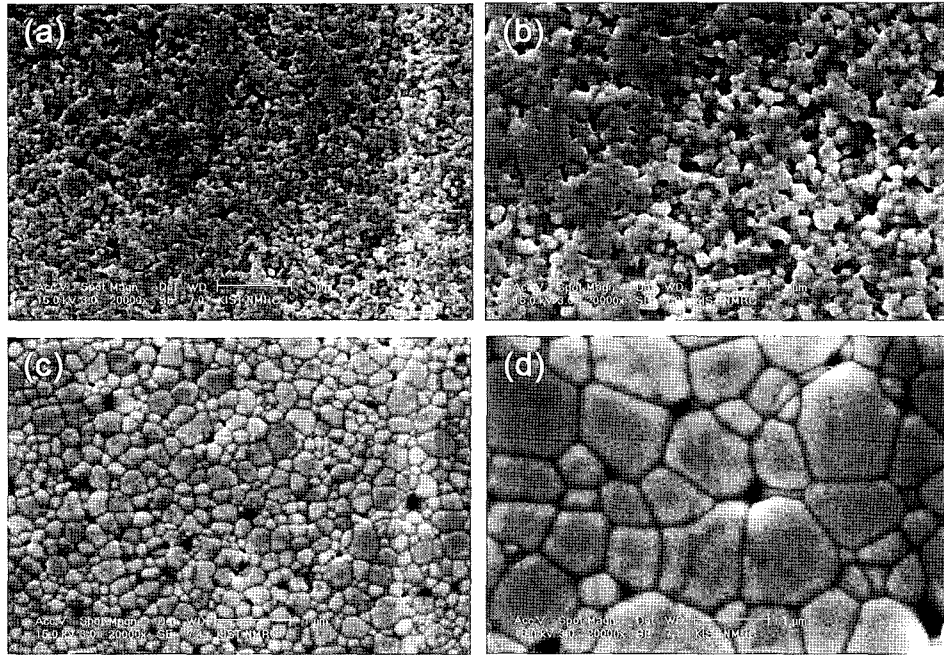


Fig. 8. SEM micrographs of the samples sintered at (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C, and (d) 1300°C for 4 h.

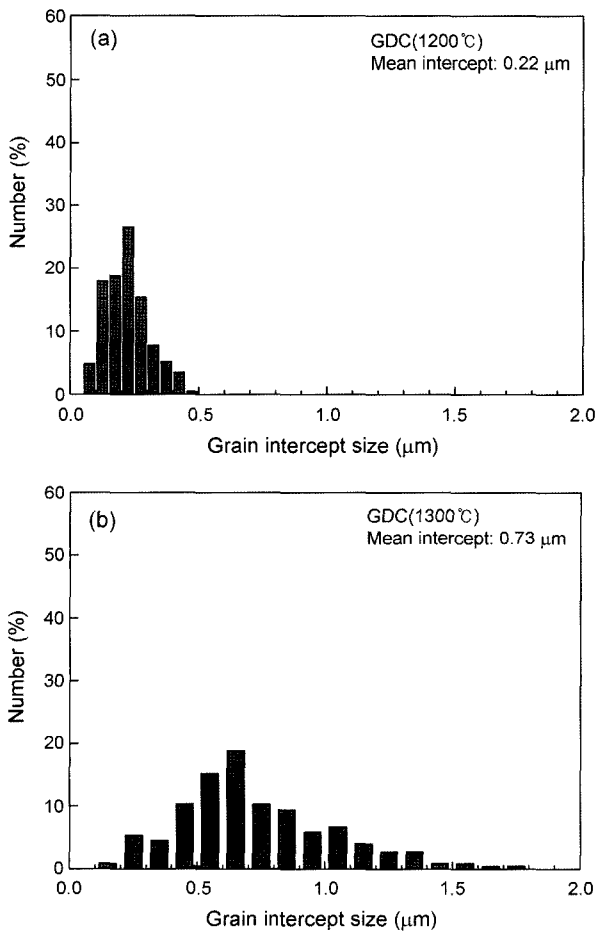


Fig. 9. Grain intercept sizes of the samples sintered at (a) 1200°C and (b) 1300°C for 4 h.

1000~1400°C에서 소결한 Inaba 등⁴⁾은 GDC는 Gd의 solute drag 효과에 의해 CeO₂ 보다 입성장 속도가 느린 반면에 산소이온의 빠른 확산 때문에 소결속도는 높아진다고 주장하였다.

4. 결 론

옥살산 공침과 분쇄를 이용하여 합성한 GDC20(Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}) 침전물은 비정질로써 400°C에서 분해가 완료되었으며, 800°C에서 2시간 하소하여 평균입경 0.69 μm의 미세한 판상 입자들로 되어 있는 분말을 얻을 수 있었다. 하소 분말을 분쇄한 결과, 분쇄효과는 크지 않아 입자 크기는 0.45 μm로 약간 감소하였으며, 분말은 작은 구상의 일차입자들로 구성되어 있었고 하소과정에 응집된 큰 입자들이 일부 남아 있었다.

분말 성형체를 1000~1500°C에서 4시간 동안 소결한 결과, 분말의 소결성이 우수하여 1000°C에서 78.7%의 밀도는 1300°C에서 97.8%가 되었다. 치밀화는 1200°C 이상에서 거의 완료되어 치밀하고 균일한 미세구조가 형성되었다. 입성장은 1200°C와 1300°C 사이에서 급속히 일어나서 1200°C에서 0.1~0.5 μm 크기의 결정립들이 1300°C에서 ~0.2 μm에서 ~2 μm으로 크게 성장하였고 크기 분포도 더 넓어졌다.

Acknowledgment

이 논문은 홍익대학교 교수연구년 기간(2005년 9월-2006

년 8월)에 2005년도 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국대학교육협의회 대학교수 국내교류 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- H. Inaba and H. Tagawa, "Review Ceria-Based Solid Electrolytes," *Solid State Ionics*, **83** 1-16 (1996).
- V. V. Kharton, F. M. Figueiredo, L. Navarro, E. N. Naumovich, A. V. Kovalevsky, A. A. Yaremchenko, A. P. Viskup, A. Carneiro, F. M. B. Marques, and J. R. Frade, "Ceria-Based Materials for Solid Oxide Fuel Cells," *J. Mater. Sci.*, **36** 1105-17 (2001).
- J. Ma, T. S. Zhang, L. B. Kong, P. Hing, and S. H. Chan, "Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ} Ceramics Derived from Commercial Sub-micron-Sized CeO₂ and Gd₂O₃ Powders for Use as Electrolytes in Solid Oxide Fuel Cells," *J. Power Sources*, **132** 71-6 (2004).
- H. Inaba, T. Nakajima, and H. Tagawa, "Sintering Behavior of Ceria and Gadolinia-Doped Ceria," *Solid State Ionics*, **106** 263-68 (1998).
- C. M. Kleinlogel and L. J. Gaucker, "Sintering and Properties of Nanosized Ceria Solid Solutions," *Solid State Ionics*, **135** 567-73 (2000).
- G. S. Lewis, A. Atkinson, B. C. H. Steele, and J. Drennan, "Effect of Co Addition on the Lattice Parameter, Electrical Conductivity and Sintering of Gadolinia-Doped Ceria," *Solid State Ionics*, **152-153** 567-73 (2002).
- T. Zhang, P. Hing, H. Huang, and J. Kilner, "Sintering and Grain Growth of CoO-Doped CeO₂ Ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22** 27-34 (2002).
- T. S. Zhang, J. Ma, Y. J. Leng, S. H. Chan, P. Hing, and J. A. Kilner, "Effect of Transition Metal Oxides on Densification and Electrical Properties of Si-Containing Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ} Ceramics," *Solid State Ionics*, **168** 187-95 (2004).
- T. S. Zhang, J. Ma, S. H. Chan, and J. A. Kilner, "Improvements in Sintering Behavior and Grain-Boundary Conductivity of Ceria-Based Electrolytes by a Small Addition of Fe₂O₃," *J. Electrochem. Soc.*, **151** [10] 184-90 (2004).
- T. S. Zhang, J. Ma, L. B. Kong, S. H. Chan, P. Hing, and J. A. Kilner, "Iron Oxide as an Effective Sintering Aid and a Grain Boundary Scavenger for Ceria-Based Electrolytes," *Solid State Ionics*, **167** 203-07 (2004).
- T. S. Zhang, J. Ma, L. B. Kong, P. Hing, and J. A. Kilner, "Preparation and Mechanical Properties of Dense Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ} Ceramics," *Solid State Ionics*, **167** 191-96 (2004).
- J. V. Herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, and M. Dokiya, "Oxalate Coprecipitation of Doped Ceria Powder for Tape Casting," *Ceram. International*, **24** 229-41 (1998).
- R. S. Torrens, N. M. Sammes, and G. A. Tomsett, "Characterisation of (CeO₂)_{0.8}(GdO_{1.5})_{0.2} Synthesised Using Various Techniques," *Solid State Ionics*, **111** 9-15 (1998).
- T. S. Zhang, J. Ma, L. B. Kong, P. Hing, Y. J. Leng, S. H. Chan, and J. A. Kilner, "Sinterability and Ionic Conductivity of Coprecipitated Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ} Powders Treated via a High-Energy Ball-Milling Process," *J. Power Sources*, **124** 26-33 (2003).
- T. S. Zhang, P. Hing, H. Huang, and J. A. Kilner, "Ionic Conductivity in CeO₂-Gd₂O₃ System (0.05 ≤ Gd ≤ 0.4) Prepared by Oxalate Coprecipitation," *Solid State Ionics*, **148** 567-73 (2002).
- K. Higashi, K. Sonoda, H. Ono, S. Sameshima, and Y. Horata, "Synthesis and Sintering of Rare-Earth-Doped Ceria Powder by Oxalate Coprecipitation Method," *J. Mater. Res.*, **14** [3] 957-67 (1999).
- 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).
- W. Huang, P. Shuk, and M. Greenblatt, "Properties of Sol-Gel Prepared Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2} Solid Electrolytes," *Solid State Ionics*, **100** 23-7 (1997).
- G. B. Jung, T. J. Huang, M. H. Huang, and C. L. Chang, "Preparation of Samaria-Doped Ceria for Solid-Oxide Fuel Cell Electrolyte by a Modified Sol-Gel Method," *J. Mater. Sci.*, **36** 5839-44 (2001).
- R. A. Rocha and E. N. S. Muccillo, "Physical and Chemical Properties of Nanosized Powders of Gadolinia-Doped Ceria Prepared by the Cation Complexation Technique," *Mater. Res. Bull.*, **38** 1979-86 (2003).
- C. Xia and M. Liu, "Microstructures, Conductivities, and Electrochemical Properties of Ce_{0.9}Gd_{0.1}O₂ and GDC-Ni Anodes for Low-Temperature SOFCs," *Solid State Ionics*, **152-153** 423-30 (2002).
- M. F. Bianchetti, R. E. Juarez, D. G. Lamas, N. E. Walsøe de Reça, L. Perez, and E. Cabinillas, "Synthesis of Nanocrystalline CeO₂-Y₂O₃ Powders by a Nitrate-Glycine Gel-Combustion Process," *J. Mater. Res.*, **17** [9] 2185-88 (2002).