

Microwave Sintering of Gd-Doped CeO₂ Powder

Young Goun Kim and Seuk-Buom Kim[†]

Department of Materials Science and Engineering, Gyeonggi University, Suwon 443-760, Korea
(Received February 14, 2007; Accepted March 13, 2007)

Gd-Doped CeO₂ 분말의 마이크로파 소결

김영군 · 김석범[†]

경기대학교 재료공학과

(2007년 2월 14일 접수; 2007년 3월 13일 승인)

ABSTRACT

10 mol% Gd₂O₃-CeO₂ powder was sintered by microwave in a 2.45 GHz multimode cavity to develop a dense electrolyte layer for intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs). Samples were sintered from 1100°C upto 1500°C by 50°C difference and kept for 10 min and 30 min at the maximum temperature respectively. Theoretical density of the sample sintered at 1200°C for 10 min was 95.4% and increased gradually upto 99% in the sample sintered at 1500°C for 30 min. All of sintered samples showed very fine microstructures and the maximum average grain size of the sintered sample at 1500°C for 30 min was (0.87±0.42) μm. Ionic conductivity of the samples were measured by DC 4 probe method.

Key words : SOFC, Gd-doped, CeO₂, Microwave process, Ceramic electrolyte, Sintering SOFC, Gd-doped, CeO₂, Microwave process, Ceramic electrolyte, Sintering

1. 서 론

연료전지 방식 중 제3세대로 불리는 고체산화물 연료전지(SOFC: solid oxide fuel cell)는 다른 연료전지에 비해 고온으로 작동할 수 있으므로 이로 인해 발전효율이 50~60%로 매우 높다. 또 무엇보다도 가장 중요한 장점 중의 하나는 고온에서 작동하기 때문에 수소연료 이외에도 천연가스, 석탄가스 등 다양한 형태로 연료사용이 가능하다는 것이다.^{1,2)} 그러나 현재까지의 고체산화물 연료전지는 대체로 800°C 이상의 고온에서 작동되어 왔다. 이러한 높은 작동온도는 전극의 소결, 전해질과 전극사이의 계면반응, 이방성 열팽창에 의한 응력발생 등의 문제를 일으켜 SOFC의 상용화에 큰 걸림돌이 되어 왔다.^{3,4)}

이 때문에 최근에는 작동온도가 800°C 이하인 중저온형 연료전지(Intermediate Temperature-SOFC)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{5,6)} 이는 구성요소의 성능저하를 막아 안정성을 높일 수 있음은 물론 값싸고 다양한 재료에 대한 선택의 폭이 넓어져 제조공정이 간편해지고 제조단가를 줄일 수 있다는 등 많은 장점이 있기 때문이다. 그러나 고체산화물 연료전지의 작동온도를 낮추면 내부저항 및 전극분극의 증가로 전지성능이 감소한다. 이러한 성능저하를 줄이기 위하여 ZrO₂계 전해질보다 중저온에서의 산소이온전도도가 더 높은 Bi₂O₃계, CeO₂계, LaGaO₃계 등에 대한 연구가 진행되었다.^{7,8)}

그 중 중저온형 SOFC 전해질 물질 중 하나인 Ce분말의 제조법으로는 수화물 침전법,⁹⁾ 옥살산 공침법,¹⁰⁾ 수열합성법¹¹⁾ 등 여러 종류의 분말 제조법이 연구 되었으며, 제조된 Ce계 산화물에 Gd이나 Sm 산화물 분말을 첨가하여 소결을 촉진시키려는 연구가 되어 왔다.^{12,13)} 또한 소결 온도의 저하를 위해 Gd이 고용된 Ce분말(GDC)에 Co¹⁴⁾나 Mn¹⁵⁾ 등의 전이금속산화물(transition metal oxides)을 첨가하거나 또는 나노크기 분말¹⁶⁾을 사용하여 소결온도를 낮추려는 연구가 진행 되었으며, 각 분말의 제조방식과 소결방법에 따라 소결된 시편들의 밀도와 평균입경의 크기 및 이온전도도는 다양하게 보고되고 있다.

한편 일반적인 소결공정에서 사용되는 전기로에 의한 소결은 소결온도에 이르기까지의 온도상승에 필요한 시간이나 목표온도에서의 유지시간도 오랜 시간이 필요하며 또한 충분한 소결밀도를 얻기 위해 고온에서 소결되는 경우가 많아 이에 따른 에너지 비용이 많이 소요된다. 그러나 급속 가열로 공정시간을 단축시킬 수 있으며 구조용 세라믹스 등의 난소결성 재료의 소결에도 응용 가능하여 사용이 늘어나고 있는 마이크로파 소결은 낮은 활성화 에너지로 치밀화가 빠르게 진행된다는 등의 장점을

구조용 세라믹스 등의 난소결성 재료의 소결에도 응용 가능하여 사용이 늘어나고 있는 마이크로파 소결은 낮은 활성화 에너지로 치밀화가 빠르게 진행된다는 등의 장점을

[†]Corresponding author : Seuk-Buom Kim
E-mail : sbkim@kyonggi.ac.kr
Tel : +82-31-249-9761 Fax : +82-31-244-6300

가지고 있어 일반 소결보다 에너지 절약 측면뿐만 아니라 미세구조의 제어에 따른 특성 증진에서도 큰 장점을 가지고 있다. 또한 빠른 발열을 통한 소결 시간의 단축과 균일한 미세구조를 나타내는 마이크로파 소결은 시편이 마이크로파와 반응하여 내부 및 부피발열 하므로 시편 내부의 온도 구배 및 열흐름 방식이 일반 소결과 반대로 나타난다. 이러한 특성으로 인해 크고 복잡한 시편도 매우 빠르고 균일하게 소결 할 수 있으며 열응력을 감소시켜 균열을 방지 할 수 있다.¹⁷⁻¹⁹⁾

본 연구에서는 위와 같은 특성을 가진 마이크로파 에너지를 이용하여 첨가제를 사용하지 않고 10 mol% Gd₂O₃-CeO₂를 소결함으로써 마이크로파 하이브리드 소결방법의 연료전지 제조공정에의 적용 가능성에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 각각 99.9% 순도를 가진 CeO₂와 Gd₂O₃ 분말(Kojundo Chemical Lab. Co. Ltd., Japan)이 혼합되어 있는 Ce_{0.90}Gd_{0.10}O_{1.95}(GDC10, 0.5~1 μm) 분말을 사용하였으며 분말의 균일한 혼합을 위하여 에탄올 내에서 Al₂O₃ 불을 사용하여 24시간 동안 습식밀링 후 오븐에서 건조하였다. 건조된 분말은 지름이 18 mm인 몰드를 사용하여 70 MPa의 압력으로 1차 성형한 후 140 MPa의 압력으로 등압성형 하여 원반형 시편을 만들었다.

마이크로파 소결에 사용된 시편은 Fig. 1에 나타나 있는 마이크로파 소결장치를 사용하여 소결을 하였으며 시편을 가열하기 위한 장치로는 고온 단열재로 insulation box를 제작한 후 SiC susceptor를 사면에 부착하여 2.45 GHz multimode 마이크로파 가열로(3 kw)에서 30°C/min의 속도로 승온하여 소결하였다. 소결온도는 1100°C에서 1500°C까지 50°C 간격으로 측정하였으며 목표온도에서 각각 10분과 30분 유지하였고 공기 중에서 소결을 행하였다. Fig. 2는 본 연구에서 사용한 insulation box 내에서 사용된 마이크로파의 power level과 시편의 가열형태를 시간에 따른 온도 상승곡선으로 나타내었다. 마이크로파 소결의 경우

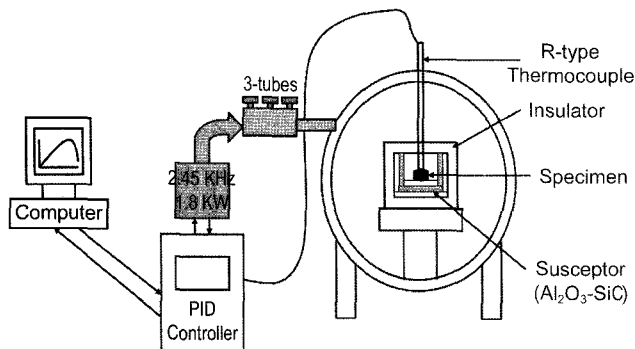


Fig. 1. A schematic diagram of the microwave furnace.

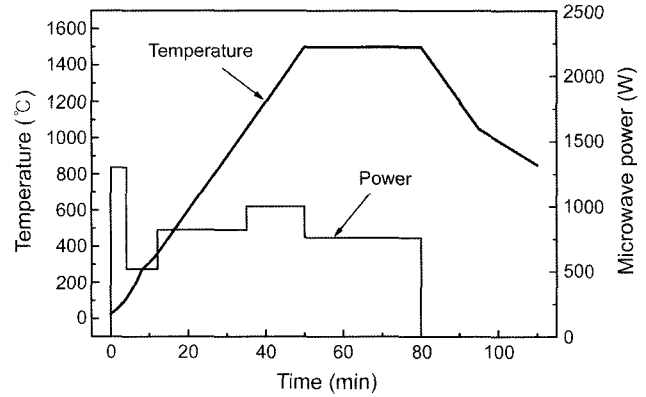


Fig. 2. Temperature profile and the power level of the microwave during the sintering process.

승온온도와 유지온도는 Eurotherm Controller(Eurotherm-2404)에 의해 제어 되었으며 시편의 온도측정은 insulation box 상부 중앙에 작은 구멍을 통하여 R-type 열전대를 삽입하여 측정하였다.

소결 후 시편의 밀도는 Archimedes의 원리를 이용하여 겉보기 밀도를 계산하였으며, 온도변화에 따른 상의 변화가 있는지를 관찰하기 위하여 X-선 회절 분석기(X-ray diffractometer, SIEMENS D5005)를 사용하여 소결한 시편에 존재하는 상을 확인하였다. 소결된 시편의 미세구조는 주사전자 현미경(SEM, JEOL, JSM-6300, Japan)을 사용하여 관찰하였고, 소결시편의 결정립의 크기는 line intercept법을 이용하여 SEM 사진으로부터 측정하였다.

이온전도도의 측정을 위하여서는 소결한 시편을 diamond cutter로 2×3×13 mm의 직육면체 모양으로 자르고 sand paper를 이용하여 연마한 후 백금 와이어를 전류가 흐를 수 있게 연마한 시편에 묶어준 후 600~1000°C의 온도범위에서 DC 4단자법으로 100°C 간격으로 분당 3°C로 냉각하면서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 마이크로파 소결방법으로 1100°C에서 10분 유지한 시편과 1500°C에서 30분 유지한 시편의 XRD 분석을 한 결과이며 소결된 GDC 시편이 다른 2차상을 포함하지 않고 있다는 것을 알 수 있다.

소결온도에 따른 시편의 평균밀도의 변화는 Fig. 4에서 볼 수 있으며 본 실험에서 마이크로파를 이용하여 1100°C 이상에서 10분과 30분 유지하여 소결된 모든 시편들의 이론밀도는 90% 이상인 것으로 나타나 이로 미루어 실험에서의 성형조건과 소결조건이 모두 적절하였다고 판단된다.

1100°C에서 10분 유지하여 소결한 시편의 경우 이론밀도의 91.6%를 나타내었지만 1200°C에서 10분 유지한 경우에는 95.4%로 나타나 1200°C 부근에서 치밀화가 빠르게

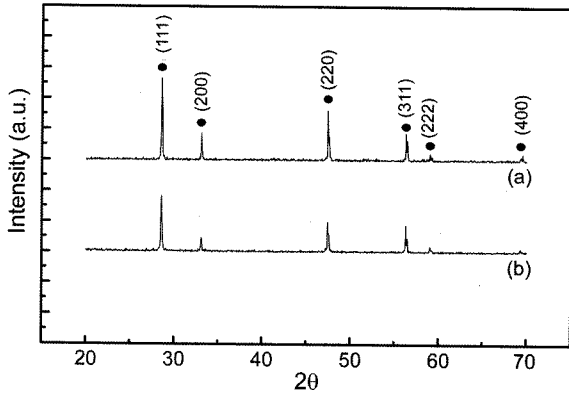


Fig. 3. XRD diffraction patterns of the samples sintered by microwave; (a) 1500°C for 30 min and (b) 1100°C for 10 min.

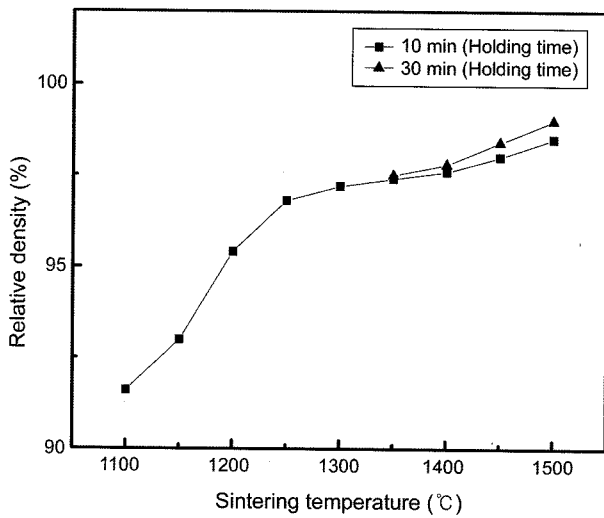


Fig. 4. Relative density of sintered samples by microwave as a function of temperature.

진행되었음을 알 수 있었다. 이 후 50°C 간격으로 소결온도가 상승할수록 밀도 값이 점진적으로 상승하여 1500°C에서 10분 유지한 경우에는 이론밀도의 98.5%를 나타내었다.

유지시간을 30분으로 연장하여 소결한 1350°C부터의 밀도 값들은 같은 소결온도에서 10분 유지하여 소결한 값보다 약간씩 증가하였으나 동일하게 30분 유지하였어도 온도가 상승할수록 두 경우 사이에 그 값의 차이가 조금씩 더 커져서 1500°C에서 30분 유지한 경우의 밀도 값은 99%로 1350°C에서의 경우보다 차이가 약간 더 크게 나타났다.

소결온도와 유지시간에 따른 평균 입자크기를 나타낸 Fig. 5에서는 1200°C에서 10분 유지한 경우에는 평균입경이 $(0.17 \pm 0.42) \mu\text{m}$ 이었으나 소결온도의 상승에 따라 입자의 크기도 점진적으로 성장하여 본 실험에서 가장 높은 소결온도인 1500°C에서 10분 유지한 경우에 평균입경은 $(0.57 \pm 0.42) \mu\text{m}$ 이었으며 온도 증가에 따른 입자의 성장이

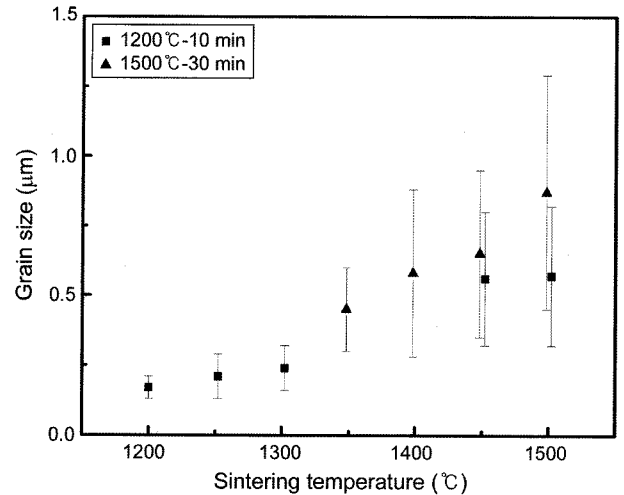


Fig. 5. Average grain size of samples sintered by microwave as a function of temperature.

크지 않은 것으로 나타났다. 소결된 시편 중 입경이 가장 크게 나타난 1500°C에서 30분 유지하여 소결한 시편의 경우에는 평균입경이 $(0.87 \pm 0.42) \mu\text{m}$ 로 나타나 마이크로파를 이용한 급속소결 공정으로 소결된 모든 시편들의 평균 입자크기는 1 μm 이하의 작은 크기로 소결되었음을 알 수 있다.

Zhang²⁰⁾ 등은 옥살산 공침법으로 제조된 GDC10 분말을 전기로에서 1550°C에서 5시간 소결하여 결정립의 크기는 $\sim 14 \mu\text{m}$ 이며 $\sim 97\%$ 의 밀도를 얻었으며, Han²¹⁾ 등은 동일한 방법으로 제조한 GDC20 분말을 1300°C에서 4시간 소결한 시편의 경우에 밀도는 97.8%, 평균입경은 $0.73 \mu\text{m}$ 로 보고하고 있어, 본 실험에서 마이크로파로 1300°C에서 10분간 소결한 시편의 경우에 밀도는 97.2%이며 평균입경이 $(0.24 \pm 0.08) \mu\text{m}$ 로 나타나 밀도는 비슷한 값을 보여 주고 있으나 입자의 크기는 더 작게 소결되었다.

이 외에 산화물 혼합법으로 $\sim 0.55 \mu\text{m}$ (CeO_2)와 $\sim 0.5 \mu\text{m}$ (Gd_2O_3) 분말을 사용하여 GDC20 시편을 1500°C에서 5시간 소결한 Ma²²⁾ 등의 경우에 상대밀도는 $\sim 92\%$ 이며 입경은 $\sim 4 \mu\text{m}$ 정도이었으며, Park¹⁵⁾ 등의 경우에는 본 실험에 사용된 분말과 동일한 GDC10 분말을 사용하여 1600°C에서 12시간 소결한 경우에 평균입경은 $(4.2 \pm 1.1) \mu\text{m}$ 이며 99%의 밀도를 나타낸 것으로 보고하고 있다.

마이크로파 소결방법으로 동일한 99%의 밀도를 나타낸 1500°C에서 30분간 유지하여 소결한 경우를 Park¹⁵⁾ 등의 경우와 비교하면 소결온도는 100°C 낮고 결정립의 크기는 $\sim 1/5$ 정도로 작게 소결 되었으며 유지시간은 1/24로 단축되어, 마이크로파 소결의 경우에 소결온도까지의 1시간미만의 짧은 온도 상승시간을 포함하면 전체 소결공정에 소요된 시간은 일반적인 방법으로 소결한 경우들에 비하여 크게 단축되었다.

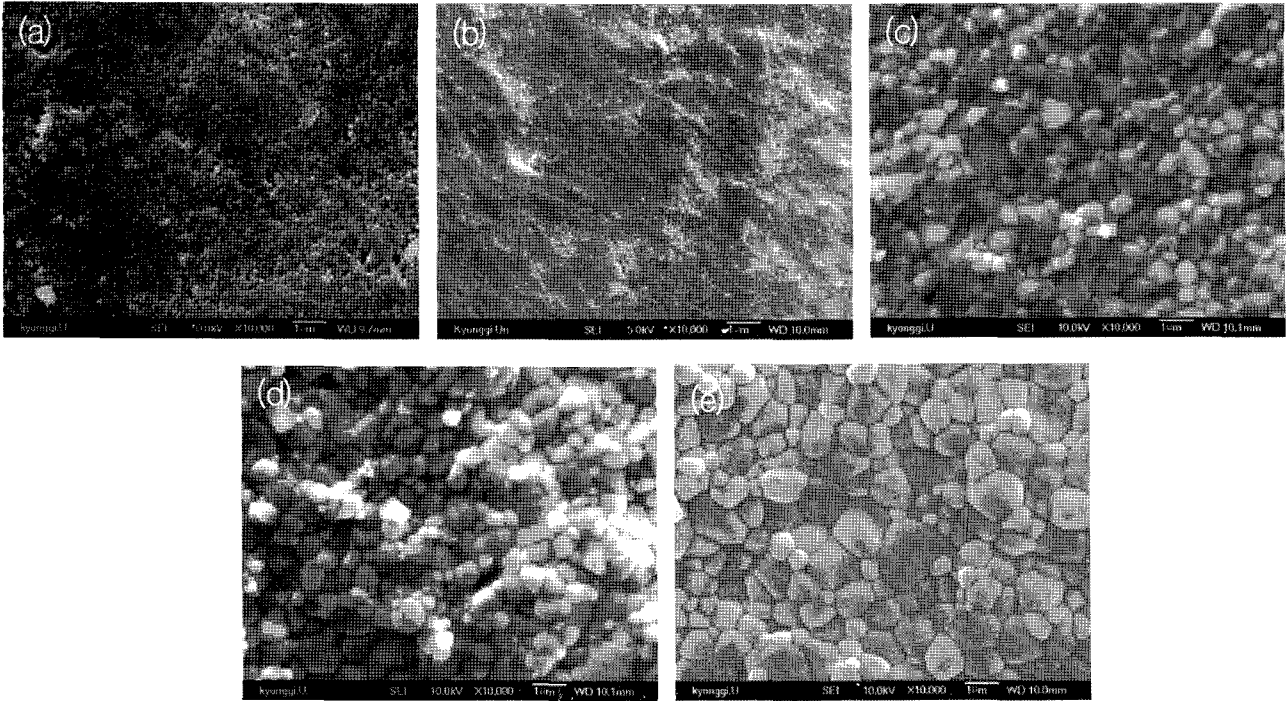


Fig. 6. SEM micrographs of sintered samples by microwave at (a) 1200°C, (b) 1250°C, (c) 1450°C, (d) 1500°C for 10 min, and (e) 1500°C for 30 min holding time.

Fig. 6은 마이크로파로 1200~1500°C의 온도 범위에서 유지시간에 따른 시편의 파단면의 미세구조 사진을 나타내었다. Fig. 6(a)는 1200°C에서 10분간 소결한 미세조직으로서 밀도가 95.4%이며 기공이 불균일하게 입계에 존재하는 것을 볼 수 있으나, 1250°C에서 소결한 시편인 Fig. 6(b)의 경우부터는 1200°C 보다는 기공이 많이 줄어든 것으로 관찰되었고, 밀도가 98%인 1450°C에서 10분 유지한 경우인 Fig. 6(c)에서는 기공이 거의 보이지 않으며 치밀하며 균일한 형태의 결정립을 가진 미세구조를 관찰할 수 있었다. 각각 1450°C와 1500°C에서 10분 유지한 경우인 Fig. 6(d)와 6(e)의 두 경우 사이에는 밀도 값은 약간 증가하였으나 입자의 성장이 별로 크지 않아 비슷한 크기의 입경을 나타내고 있는 것을 볼 수 있다. 그러나 Fig. 6(d)와 1500°C에서 30분 유지한 경우인 Fig. 6(e)에서는 밀도가 각각 98.5%와 99%로써 치밀화된 미세구조를 보이고 있으며 Fig. 6(e)의 경우에는 입성장이 빨라져 Fig. 6(d)의 경우보다 평균입경이 커진 모습을 볼 수 있다.

Fig. 7에는 마이크로파로 1200°C에서 10분 유지하여 소결한 시편과 1500°C에서 30분 유지한 시편의 온도에 따른 이온전도도를 DC 4단자법으로 측정된 값을 아래 Arrhenius 식을 이용하여 나타내었다.

$$\sigma_{ion}/Scm^{-1} = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (1)$$

고온인 1000°C 근처에서는 1500°C에서 30분을 유지하

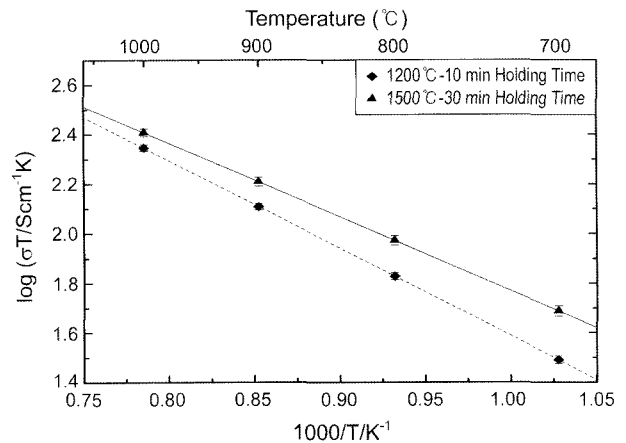


Fig. 7. Electrical conductivity of the 10 mol% Gd₂O₃-CeO₂ samples sintered by microwave.

여 소결한 경우가 1200°C에서 10분간 유지한 시편의 이온전도도 값보다 약간 높은 값을 나타내지만 온도가 낮아질수록 차이가 커져서 600°C 근처에서는 그 차이가 더 크게 나타나고 있다.

Table 1에 있는 이 시편들의 이온전도도와 활성화에너지 값(E_a)을 비교하여 보면 1500°C의 경우가 1200°C 경우에 비하여 더 낮은 활성화에너지 값을 가지고 있기 때문이며, 그 이유는 온도가 높은 1000°C 근처에서는 grain boundary effect가 크게 영향을 나타내지 않으나 온도가 낮아지면서는 그 영향이 크게 나타나는 것으로 판단되며,

Table 1. Ionic Conductivity and Activation Energy Data of the Samples by Microwave Sintering

	Microwave sintering	
	1200°C-10 min	1500°C-30 min
Ea	0.70±0.1 eV	0.59±0.04 eV
σ_0	1.4±0.2×10 ⁵	5.51±0.2×10 ⁴

이는 1200°C에서 10분을 유지하여 소결한 경우는 평균입경이 (0.17±0.04) μm 로 1500°C의 경우에 비하면 약 1/5 정도의 작은 크기로 소결되어 입계층의 면적이 증가하여 낮은 이온전도도를 나타내나 1500°C의 경우에는 소결온도가 상승함에 따라 시편의 입경은 커진 반면에 상대적으로 입계면적은 감소하여 입계 층의 산소이온저항이 낮아져 높은 이온전도도를 나타내는 것으로 추정된다.²³⁻²⁵⁾

4. 결 론

본 연구에서는 저온소결을 위한 다른 물질의 첨가 없이 10 mol% Gd₂O₃-CeO₂ 분말을 2.45 GHz 다중모드 마이크로파를 사용한 급속소결 방법으로 분당 30°C로 가열하여 1100~1500°C의 목표온도까지 상승시킨 후 각각 10분과 30분 유지하며 소결하여 소결시간을 1.5시간 이내로 크게 단축하였으며, 소결된 시편들은 동일한 소결 온도에서 일반적인 방법으로 소결된 경우들에 비하여 밀도는 비슷하거나 높았으며 평균 입경은 작게 나타났다.

소결된 모든 시편들의 밀도는 90% 이상 평균입경은 1 μm 이하로 소결되었으며, 1200°C에서 10분간 소결한 시편은 95.4%의 이론밀도와 (0.17±0.42) μm 의 평균입경을 보였으며 1500°C에서 30분 유지한 소결체의 경우에는 각각 99%와 (0.87±0.42) μm 로 균열이 없는 치밀한 미세조직을 나타내는 것으로 관찰되었다.

이온전도도의 경우는 1500°C에서 30분 유지한 시편의 이온전도도가 1200°C에서 10분간 소결한 시편과 비교하여 더 향상된 이온전도도를 나타내는 것으로 측정되었으며, 이는 소결된 시편들의 입경의 크기에 따라 입계 층의 면적이 차이가 나는 것이 산소이온의 이온전도에 영향을 주는 것으로 추정된다.

또한 마이크로파에 의한 급속소결은 1500°C까지 50분 정도 소요되는 빠른 승온시간과 목표온도에서 10분과 30분 정도의 짧은 유지시간에 의한 단시간의 소결로써 각각 98.5%와 99%의 높은 밀도를 나타내므로 일반적인 소결의 경우에 고온에서 전극소재들과의 장시간에 걸친 동시소성에서 야기되는 문제들을 해결하는데 도움을 줄 수 있을 것으로 기대된다.

위의 결과로부터 마이크로파에 의한 소결방법은 일반적인 방법에 의한 소결보다 짧은 시간에 소결이 가능하며 적은 에너지를 사용하여도 높은 소결밀도를 얻을 수

있으므로 에너지 비용의 절감과 함께 전체 공정시간을 단축할 수 있는 효율적인 소결방법으로서 SOFC 연료전지의 전해질 물질인 Gd이 고용된 Ce계(GDC) 전해질의 소결에 응용될 수 있는 가능성을 가진 것으로 판단된다.

Acknowledgment

본 연구는 2004학년도 경기대학교 학술연구비(일반연구과제) 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

- O. Yamamoto, "Solid Oxide Fuel Cell: Fundamental Aspects and Prospects," *Electrochimica Acta.*, **45** 2423-35 (2000).
- E. I. Tiffée, A. Weber, and D. Herbstritt, "Materials and Technologies for SOFC-Components," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** 1805-11 (2001).
- N. Q. Minh and T. Takahashi, "Science and Technology of Ceramic Fuel Cell," pp. 1-14, Elsevier Science, Amsterdam, 1995.
- B. C. H. Steele, "Science and Technology of Zirconia," vol. V, pp. 713, *J. Am. Ceram. Soc.*, Columbus (1993).
- T. Tsai, E. Perry, and S. Barnett, "Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells Utilizing Thin Bilayer Electrolyte," *J. Electrochem. Soc.*, **144** 130-32 (1997).
- P. K. Srivastava, T. Quach, Y. Y. Duan, R. Donelson, S. P. Jiang, F. T. Ciacch, and S. P. S. Badwal, "Electrode Supported Solid Oxide Fuel Cells: Electrolyte Films Prepared by DC Magnetron Sputtering," *Solid State Ionics*, **99** 311-19 (1997).
- K. Huang, M. Feng, and J. B. Goodenough, "Synthesis and Electrical Properties of Dense Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** 357-62 (1998).
- T. T. Sai and S. A. Barnett, "Bias Sputter Deposition of Dense Ytria-Stabilized Zirconia Films on Porous Substrates," *J. Electrochem. Soc.*, **142** 3084-87 (1995).
- T. S. Zhang, J. Ma, L. B. Kong, P. Hing, and J. A. Kilner, "Reparation and Mechanical Properties of Dense Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2- δ} Ceramics," *Solid State Ionics*, **167** 191-96 (2004).
- 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** 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).
- C. Keinlogel and L. J. Gauckler, "Sintering and Properties of Nanosized Ceria Solid Solutions," *Solid State Ionics*, **135** 567-73 (2000).
- C. Keinlogel and L. J. Gauckler, "Sintering of Nanocrystalline CeO₂ Ceramics," *Adv. Mater.*, **13** 1081-85 (2001).
- D. P. Fagg, J. C. C. Abrantes, D. Pérez-Coll, P. Núñez, V. V. Kharton, and J. R. Frade, "The Effect of Cobalt Oxide Sintering Aid on Electronic Transport in Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2- δ} Elec-

- trolyte," *Electrochim. Acta*, **48** 1023-29 (2003).
15. S. H. Park and H. I. Yoo, "Defect-Chemical Role of Mn in Gd-Doped CeO₂," *Solid State Ionics*, **176** 1485-90 (2005).
 16. H. Inaba, T. Nakajima, and H. Tagawa, "Sintering Behavior of Ceria and Gadolinia-Doped Ceria," *Solid State Ionics*, **106** 263-68 (1998).
 17. W. H. Sutton, "Microwave Processing of Ceramic Materials," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68** 376-86 (1989).
 18. J. Samuels and J. R. Brandon, "Effect of Composition on the Enhanced Microwave Sintering of Alumina-Based Ceramic Composites," *J. Mater. Sci.*, **27** 3259-65 (1992).
 19. S. Das and T. R. Curlee, "Microwave Sintering of Ceramics: Can We Save Energy?," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66** 1093-94 (1987).
 20. 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).
 21. I. D. Han, K. Y. Lim, and S. M. Sim, "Preparation and Sintering Characteristics of Gd-Doped CeO₂ Powder by Oxalate Co-Precipitation(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **43** 666-72 (2006).
 22. 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).
 23. K. Huang, R. S. Tichy, and J. B. Goodenough, "Superior Perovskite Oxide-Ion Conductor Strontium-and Magnesium-doped LaGaO₃ II, AC Impedance Spectroscopy," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** 2576-80 (1998).
 24. 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** 793-98 (2006).
 25. T. Mori, J. Drennan, J. H. Lee, H. G. Li, and T. Ikegami, "Oxide Ionic Conductivity and Microstructures of Sm-or La-Doped CeO₂-Based Systems," *Solid State Ionics*, **154** 461-66 (2002).