

CeO₂에서의 Gd₂O₃ 및 Sm₂O₃ 첨가량변화에 따른 특성변화

Effect of Gd₂O₃ and Sm₂O₃ Addition on the Properties of CeO₂

최광훈*, 이주신*, 류봉기**

(Kwang-Hoon Choi, Joo-Sin Lee, and Bong-Ki Ryu)

Abstract

Sintering behavior and electrical properties of CeO₂ system were investigated as a function of the amount of Gd₂O₃ and Sm₂O₃ addition. Doped CeO₂ consisted of a homogeneous solid solution of the cubic fluorite structure within the amount of addition from 0 mol% to 15 mol%. Grain growth rate of Gd₂O₃-doped CeO₂ was much smaller than that of pure CeO₂, while densification rate was considerably larger. Thus doped CeO₂ showed a higher density than pure CeO₂. The electrical conductivity of Ce_{1-x}Sm_xO_{1.5-2x} was increased up to x = 0.2. However, with further increasing dopant concentrations, the magnitude of the conductivity was found to decrease remarkably. The ionic conductivity value obtained at 700°C for 10 mol% Sm₂O₃-doped CeO₂ electrolyte was $4.6 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Key Words : Gd₂O₃-doped CeO₂, Sm₂O₃-doped CeO₂, Sintering behavior, Electrical properties

1. 서론

고체전해질체는 고온에서의 이온전도성 물질로서 아주 우수한 특성을 갖고 있기 때문에 최근 많은 연구가 이루어지고 있다. 특히 연료전지 분야에 있어서는 Y₂O₃ 안정화 ZrO₂ 이외의 다른 물질을 찾고자 하는 노력이 많이 이루어지고 있다. 전기전도특성이 ZrO₂계보다 더 뛰어난 재료를 채택하게 되면 연료전지의 작동온도를 낮출 수 있게 되기 때문이다. 이에 전기전도특성이 우수한 CeO₂계 고체전해질로 주목을 받고 있다.

CeO₂계는 형석형구조를 가지며, 주된 이온결함으로서 산소이온 빈자리를 가진다. 이러한 산소이온 빈자리와 그에 수반되는 이온전도도는 Ce대신에 저

원자가 금속을 치환함으로써 더욱더 증가된다. 이러한 도핑 CeO₂에는 주로 알칼리토금속 산화물들 [1-3]이나 희토류 산화물들 [4-7]이 사용된다. 그 중에서도 희토류 산화물인 Gd₂O₃와 Sm₂O₃ 도핑계는 가장 높은 이온전도도 [5-7]를 갖고 있으며, CeO₂계의 취약점인 환원에 대하여도 가장 안정한 것 [5,6]으로 알려져 있다. 그러나 CeO₂에서의 Gd₂O₃ 및 Sm₂O₃ 첨가량변화에 따른 특성변화에 대하여 계통적으로 연구된 보고는 별로 없다.

이에 본 연구에서는 Gd₂O₃와 Sm₂O₃의 첨가량을 변화시켜 oxalate공침법과 일반공침법으로 균일하고 미세한 분말을 제조하고, 그 분말을 사용하여 제조한 소결체의 첨가량에 따른 소결특성 및 전기전도특성에 대하여 조사해 보고자 한다.

* : 경성대학교 재료공학과
(부산시 남구 대연동 110-1,
Fax : 051 622 8452

Corresponding Author : leejs@star.ks.ac.kr
** : 부산대학교 재료공학부
2003년 4월 25일 접수, 2003년 5월 26일 1차 심사완료,
2003년 6월 9일 최종 심사완료

2. 실험 방법

Gd₂O₃-doped CeO₂ 소결체와 Sm₂O₃-doped CeO₂ 소결체를 제조하기 위해 우선 공침법으로 입자크기가 미세하고 입도가 균질한 미분말을 제조하였

다.

출발원료로는 고순도의 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 분말 (Acros 사, 순도 99.5%), $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 분말 (Aldrich 사, 순도 99.9%), $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 분말 (Aldrich 사, 순도 99.9%)을 $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ 와 $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$ ($x = 0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$)의 조성이 되도록 각각 칭량해 적당량의 증류수에 교반하며 천천히 녹이고 혼합한 후, 공침수용액으로 Gd_2O_3 계의 경우에는 $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 분말 (Junsei사, 순도 99.5%) 수용액을 사용하여 pH 6으로 맞추면서 공침시켰고, Sm_2O_3 계의 경우에는 NH_4OH 를 사용하여 pH 10정도에서 공침시켰다. 이 때 침전과정이 완결된 후에도 2시간이상 교반하여 완전한 침전이 이루어지도록 하였다.

공침물은 잔존 질산기와 암모니아기를 제거할 목적으로 물로 세 번 세척하고, 다시 함유수분을 제거하기 위해 에탄올로 세 번 세척시켰다. 이 때 초음파세척기 안에서 분말을 저어 재분산시키면서 세척을 행하였고, 알코올로 세척할 때에는 교반기를 사용하여 교반시키면서 세척분산을 행한 후, 여과장치를 통해 세척된 분말을 얻었다.

세척된 분말은 120°C의 건조기에서 10시간 건조시킨 후, 승온속도 10°C/min으로 승온시켜 700°C에서 1시간동안 하소시킨 후, 로냉시켰다. 하소시킨 분말은 미세하지만 불규칙적인 형태로 응집되어 있으므로 규칙적인 형태로 만들기 위해 에탄올중에서 plastic jar와 지르코니아 볼을 사용하여 24시간 분쇄시켰다. 분쇄후, 다시 건조과정을 행하였으며, 건조 후 325 mesh이하로 체가름하였다.

이와 같은 방법으로 제조된 10 mol% Gd_2O_3 첨가 및 10 mol% Sm_2O_3 첨가 분말의 구체적인 분말특성은 다음과 같다[8,9]. 공침물후 건조시킨 분말의 BET 측정결과, 10 mol% Gd_2O_3 첨가 분말의 경우와 10 mol% Sm_2O_3 첨가 분말의 경우, 각각 비표면적이 150 m²/g과 172 m²/g으로 상당히 크게 측정되었는데, 이 비표면적값을 이용하고 입자를 이상적인 구로 가정하여 입자크기를 계산하면 입자의 크기는 각각 5.5 nm와 5 nm의 값을 갖는 분말이었다. 또한 700°C에서 하소시킨후 분쇄시키고 체가름한 분말의 입자크기는 각각 19 nm와 7 nm의 값을 갖는 아주 미세한 분말이었다.

체가름한 분말을 Gd_2O_3 첨가계의 경우에는 2000 kg/cm²으로, Sm_2O_3 첨가계의 경우에는 1000 kg/cm²의 일축성형압력으로 12 mm φ, 4 mm t 크기의 디스크형태의 시편을 만들었고, 이것을 승온속도 10

°C/min으로 하여 1200~1600°C까지 5시간 동안 소결한 후 로냉하여 소결체를 제조하였다.

첨가량을 변화시킨 소결체의 상분석 및 격자상수 값 계산을 위해 XRD분석(Rigaku Co., D/MAX III A)을 행하였다. $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.5405\text{\AA}$)을 X-ray원으로 하고, Ni필터를 사용하여 $2\theta = 20 \sim 100^\circ$ 의 범위에서 측정하였다.

XRD실험결과인 고각도의 면지수와 (hkl)면의 면간격 d_{hkl} (Å)을 이용하여 입방체의 격자상수 a 를 다음과 같은 관계식으로부터 구하였다.

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (1)$$

소결밀도는 소결시편을 120°C의 항온기중에서 건조시킨 후, 건조부계(W_1)를 달고, 증류수 중에서 3시간 끓이고 실온까지 냉각한 후 부유부계(W_2)를 측정하여 다음과 같은 아르키메데스법으로 겉표기밀도를 계산하였으며, 이 때 정확성을 기하기 위해 시편 3개의 평균값을 구해 사용하였다.

$$D_a = \frac{W_1}{W_1 - W_2} \quad (2)$$

또 상대밀도는 측정밀도와 이론밀도의 백분율로 산출되었는데, 이론밀도는 XRD실험에서 얻어진 격자상수값을 가지고 음이온공공모델에 적용시켜 계산된 값을 사용하였다.

소결체의 미세구조를 관찰하기 위해 소결체내부를 SEM으로 관찰하였다. 소결체 종단면의 내부를 관찰하기 위하여 시편을 열간 마운팅한 후, 시편절단기(Conrad Co., WOCO 50)로 디스크시편을 세로(일축성형압력방향)로 절단하였다. 절단된 종단면을 다시 열간 마운팅한 후, 연마기(Struer Co., Predemin-S)를 사용하여 연마하였다. 이 때 SiC 연마지 grit #400, #600, #800, #1000의 순으로 연마한 후, 다시 6 μm, 1 μm의 diamond paste를 이용하여 경면으로 연마하였다. 각 연마단계가 끝날 때마다 초음파세척기로 세척하고 강한 물살로 시편표면의 이물질을 제거한 후 광학현미경으로 scratch 정도를 살펴보면서 다음 단계로 진행하였다. 연마한 각 시편은 각 소결처리온도 보다 100°C 정도 낮은 온도에서 30분간 열에칭하였다. 열에칭한 시편을 Au 코팅처리를 하여 SEM (Hitachi Co., S-2400)을 사용하여 미세구조를 관찰하였다.

또한 소결체에 존재하는 성분들을 조사하기 위해 시료표면을 탄소로 코팅시킨 후, EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, Kevex Co., Sigma MS 3)를 이용해 성분분석을 행하였다.

전기전도도는 복소임피던스를 이용한 교류 2단 자법으로 측정하였다. 측정용시편은 양면을 grit #400, #600, #800, #1000 순의 SiC 연마지로 연마한 후, 6 μm, 1 μm의 diamond paste를 이용하여 경면으로 더 연마하였다. 전극처리는 표면에 원형의 guide ring을 사용하여 Pt sputter coating한 상태에서 Pt paste를 칠한 후, 1000°C에서 10분간 열처리하였다.

전도도의 측정은 1000°C에서 열처리하였던 시편의 온도를 700°C로 내린 후 400°C까지 50°C간격으로 측정온도에서 30분간 유지하면서 온도의 흔들림이 없도록 한 후 측정하였다. 측정장치는 Impedance/Gain-Phase Analyzer (Hewlett Packard Co., HP4194A)를 사용하였으며, 100 Hz ~ 40 MHz의 주파수범위에서 측정하였다.

전기전도도는 Cole-Cole plot[10]에서 구한 grain의 저항값(R_g)과 grain boundary의 저항값(R_{gb})을 다음 식에 대입하여 구하였다.

$$\sigma_g = \frac{1}{R_g} \frac{L}{A} \quad (3)$$

$$\sigma_{gb} = \frac{1}{R_{gb}} \frac{L}{A} \quad (4)$$

$$\sigma_t = \frac{1}{(R_g + R_{gb})} \frac{L}{A} \quad (5)$$

여기서 σ_g 는 grain의 전기전도도를, σ_{gb} 는 grain boundary의 전기전도도를, σ_t 는 전체의 전기전도도를, A 는 전극의 면적을, L 은 디스크시편의 두께를 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 1400°C, 5시간 소결한 $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ 시편의 미분쇄분말을 가지고 $2\theta = 20 \sim 100^\circ$ 까지 측정한 XRD분석결과를 나타낸다. 또한 그림 2와 그림 3은 각각 $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ 와 $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$ 의 조성에 따른 고각도 XRD 스펙트럼들을 나타낸다. Gd_2O_3 나 Sm_2O_3 를 첨가한 경우 모두 그림 1과 같

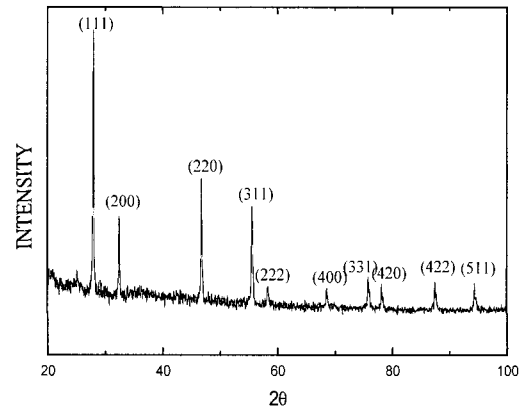


그림 1. $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ 세라믹스의 XRD 패턴.
Fig. 1. X-ray diffraction pattern of $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ ceramics.

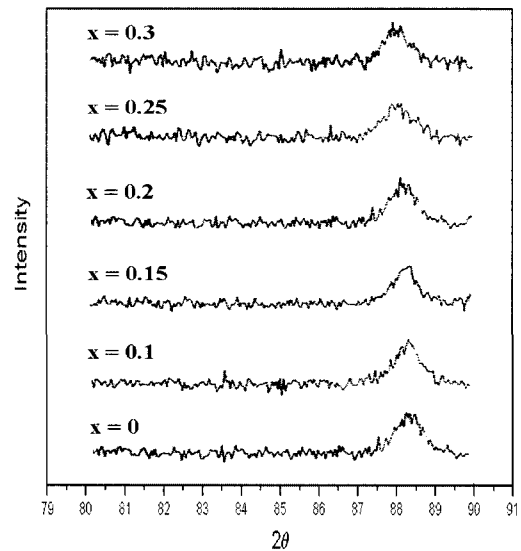


그림 2. $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ 세라믹스의 고각도 XRD 패턴.
Fig. 2. High-angle X-ray diffraction patterns of $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ ceramics.

이 cubic fluorite type의 고용체가 잘 형성되었음을 확인할 수 있었으며, 첨가량의 증가에 따른 피크의 이동은 있었으나 CeO_2 피크와 거의 흡사한 점으로 보아 치환고용이 잘 이루어지고 있다는 사실을 확인할 수 있었다.

또한 그림 2와 그림 3에서 살펴보면 각 첨가량의 증가에 따라 회절패턴의 피크가 저각도 쪽으로 조금

씩 이동되는 것을 볼 수 있는데, 이는 Gd^{3+} 이온의 이온반경(0.105 nm)과 Sm^{3+} 이온의 이온반경(0.109 nm)이 Ce^{+1} 의 이온반경(0.097 nm) 보다 크기 때문에 Gd^{3+} 이온과 Sm^{3+} 이온이 각각 Ce^{+1} 이온자리로 치환고용되면서 일어난 결과로 생각되어 진다. 이온반경이 큰 이온으로의 치환은 격자상수의 증대를 가져올 것으로 예상되는데, 이에 상응하는 결과가 그림 4에 나타난다. Sm_2O_3 의 첨가량이 증가할수록 격자상수값의 증가를 볼 수 있는데, 이와 같은 결과는 Gd_2O_3 의 경우[11]에서도 나타난다.

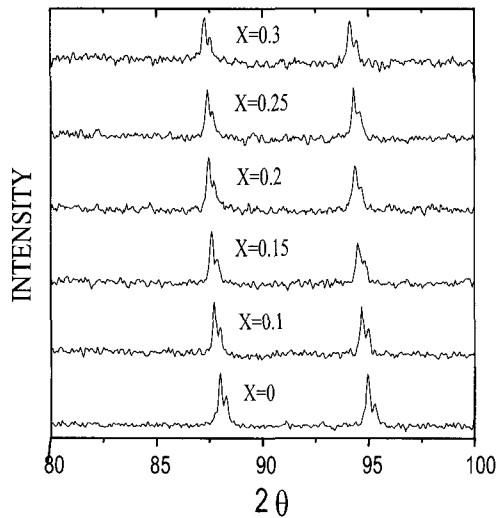


그림 3. $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$ 세라믹스의 고각도 XRD패턴.
 Fig. 3. High-angle X-ray diffraction patterns of $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$ ceramics.

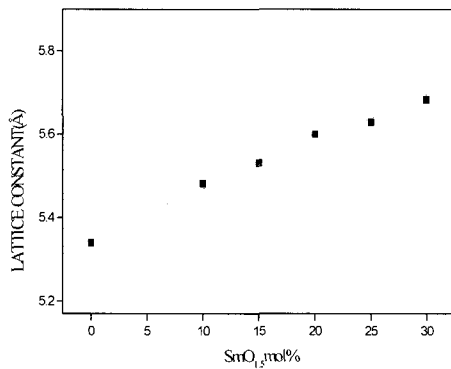


그림 4. Sm_2O_3 함량에 따른 CeO_2 의 격자상수 변화.
 Fig. 4. Lattice constant as a function of Sm_2O_3 content.

이와 같은 첨가량에 따른 격자상수값의 변화는 Arai 등[2,3,5,6,12,13]의 보고에서도 많이 나타나 있는데, Sm_2O_3 첨가의 경우[5,6] 40 mol% $SmO_{1.5}$ 까지 치환에 따라 격자상수가 증가하다가 그 이후부터는 포화되는 경향을 나타냈다.

본 실험에서는 30 mol% $SmO_{1.5}$ 까지 측정된 결과로 이 때까지는 계속 증가함을 보이고 있다. Sol-gel법으로 제조한 $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$ ($x = 0 \sim 0.3$) 산화물의 치환량에 따른 격자상수변화를 조사한 Huang 등[14]의 결과에서도 유사한 결과가 얻어진다. 또한 각 중 희토류첨가제의 첨가량에 따른 CeO_2 고용체의 격자상수값 변화의 이론적계산은 Hong과 Vikar[15]에 의해서도 보고되고 있다.

그림 5는 첨가물 Gd_2O_3 가 소결 후에도 CeO_2 에 잘 치환고용되었는가를 확인하기 위해 순수 CeO_2 와 10 mol% Gd_2O_3 -doped CeO_2 로 제작된 분말을 가지고 1500°C에서 5시간 소결시킨 소결체의 내부 SEM사진과 그 내부를 성분분석한 결과를 나타낸다.

먼저 EDX 결과를 살펴보면, (a) 순수 CeO_2 시편에서는 Ce와 O의 피크만이 관측되고, (b) 10 mol% Gd_2O_3 -doped CeO_2 시편에서는 Ce, O의 피크와 함께 Gd의 피크도 관측되는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과는 한 부분만을 scan하여 얻은 결과이지만, 전체를 scan하였을 때에도 거의 비슷한 분석결과를 얻어, 시편전체에 첨가제가 균질하게 치환고용되어 있음을 확인할 수 있었다. 더 정확한 첨가 mol%량을 정량적으로 확인하기 위해서는 XFS의 측정이 필요할 것이다. 이와 같은 결과는 Sm_2O_3 첨가의 경우에도 마찬가지로 관측되었다.

또한, 그림 5의 SEM사진을 살펴보면, 10 mol% Gd_2O_3 -doped CeO_2 는 순수 CeO_2 에 비해 상대적으로 입자의 성장이 늦어짐을 알 수 있다. CeO_2 계에서 첨가된 Gd_2O_3 에 의해 입자성장이 억제되었다는 것은 순수 CeO_2 보다 더 많이 형성된 산소공공이 입자성장에는 도움이 되지 않았다는 것을 추측할 수 있다. 한편 상대밀도 측정결과, 순수 CeO_2 는 94%의 상대밀도를 얻은 반면, 10 mol% Gd_2O_3 -doped CeO_2 는 98%의 높은 상대밀도를 얻었는데, 이는 Gd^{3+} 이 Ce^{+1} 자리에 치환되면서 내부기공 제거에 기여하는 산소공공의 생성으로 인해 치밀화를 더 진행시킬 수 있었던 것으로 생각되어 진다.

사실 Inaba 등[16]과 Kim and Kuk[17]의 논문에서도 Gd_2O_3 -doped CeO_2 가 순수 CeO_2 보다 입자성장이 늦고 치밀화가 잘됨을 보고하고 있다.

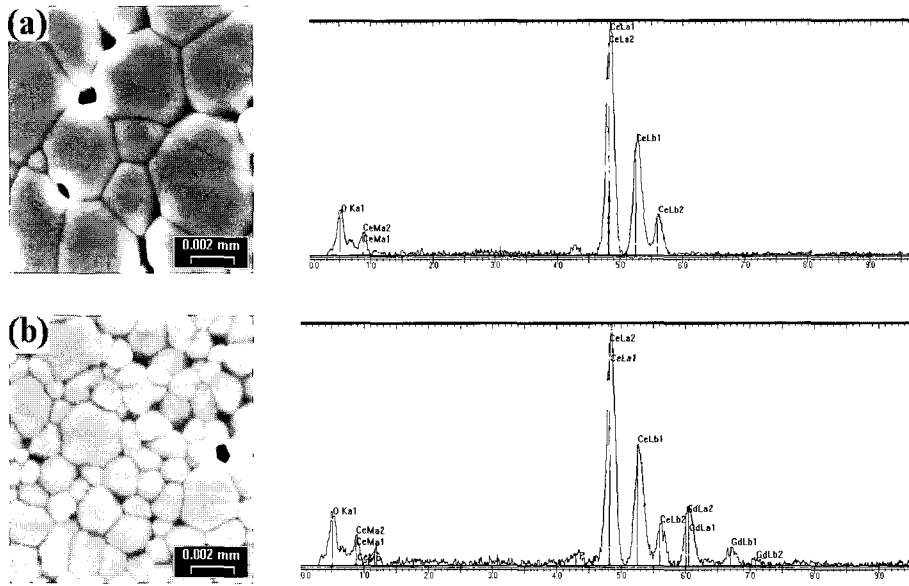


그림 5. (a) CeO_2 와 (b) 10 mol% Gd_2O_3 -doped CeO_2 의 SEM 사진과 EDX 스펙트럼.
 Fig. 5. SEM micrograph and EDX spectrum of (a) pure CeO_2 and (b) 10 mol% Gd_2O_3 -doped CeO_2 .

Doped CeO_2 의 낮은 입자성장률은 space charge 효과에 기인한 solute drag 모델에 의해 설명되어 질 수 있다. 또한 doped CeO_2 의 높은 치밀화속도는 치밀화의 율속이 산소의 확산이라는 사실을 의미한다. Doped CeO_2 의 경우, 산소의 확산이 커질 것이고, 산소의 확산이 클수록 내부기공의 수축이 빨리 진행되어 치밀화속도가 순수 CeO_2 보다 빠르게 될 것이다. 즉 CeO_2 에 Gd_2O_3 를 첨가시키면 치밀화가 잘 일어나게 되고 입자성장을 억제시켜 순수 CeO_2 보다 상대적으로 높은 상대밀도값을 얻을 수 있다.

다음으로는 Sm_2O_3 -doped CeO_2 계의 Sm_2O_3 첨가에 따른 전기전도특성의 변화를 살펴보기로 한다.

그림 6은 20 mol% $Sm_{0.5}$ 첨가시편을 가지고 500°C에서 교류2단자법으로 측정된 복소임피던스 스펙트럼을 나타낸다. 이와 같은 Cole-Cole plot에서 왼쪽의 처음 반원(고주파수 방향)은 grain의 저항(R_g)을, 두번째의 반원(저주파수 방향)은 grain boundary의 저항(R_{gb})을 나타낸다.

이와 같은 스펙트럼으로부터 구한 저항값과 식 (3), (4), (5)를 사용하여 grain의 전기전도도, grain boundary의 전기전도도, 그리고 전체 전기전도도를 구하였다.

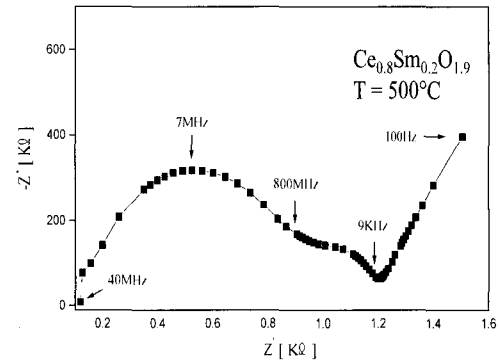


그림 6. $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ 세라믹스의 복소임피던스 다이어그램.
 Fig. 6. Typical complex impedance diagram of $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ ceramics.

그림 7, 그림 8, 그림 9는 전체 전기전도도, grain 전기전도도, grain boundary 전기전도도의 온도의존성을 나타낸다. 온도가 상승함에 따른 전기전도도의 증가가 보여지며, 400°C와 700°C사이에서 Arrhenius plot 으로부터의 벗어남이 관측되지 않는다. 이것은

산소이온전도체의 특성으로 산소공공의 이동도가 고온에서 활성화되어 exponential하게 온도증가에 따라 증가하는 형태를 반영하고 있다. Grain boundary 전기전도도, grain 전기전도도, 전체 전기전도도 순으로 전기전도도가 작아지는 것은 전도도 계산에서 시편의 두께 L을 grain과 grain boundary에 대해 같은 값을 대입한 결과이다.

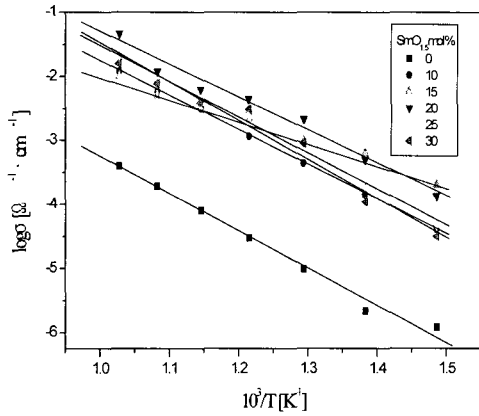


그림 7. $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$ 세라믹스의 전체 전기전도도의 온도의존성.

Fig. 7. Temperature dependence of total conductivity.

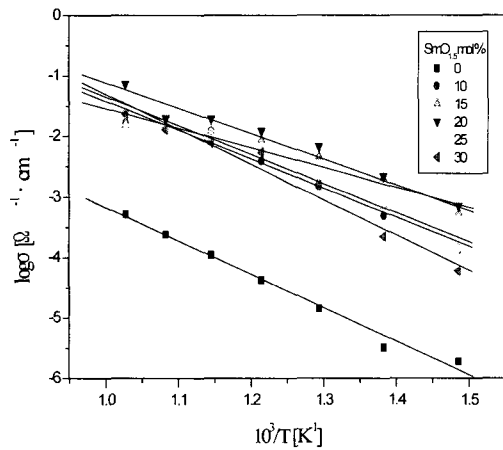


그림 8. $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$ 세라믹스의 grain 전기전도도의 온도의존성.

Fig. 8. Temperature dependence of grain conductivity.

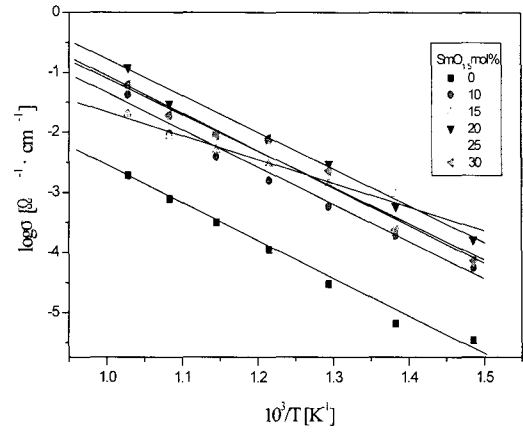


그림 9. $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$ 세라믹스의 grain boundary 전기전도도의 온도의존성.

Fig. 9. Temperature dependence of grain boundary conductivity.

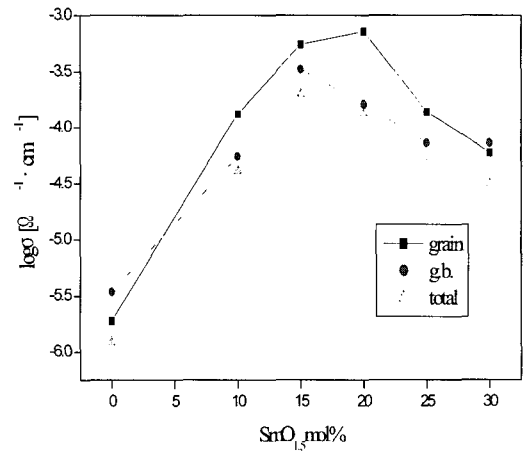


그림 10. 400°C에서의 Sm_2O_3 함량에 따른 grain, grain boundary, 전체 전기전도도의 변화.

Fig. 10. Sm_2O_3 concentration dependence of grain, grain boundary and total conductivity at 400°C.

또한, Sm_2O_3 의 첨가에 따른 전기전도도의 변화를 살펴보면 첨가량에 따라 전기전도도값의 차이가 많이 나고 있음을 알 수 있다. 20 mol% $SmO_{1.5}$ 첨가 시편이 가장 높은 전기전도도값을 가진다. 특히, 순수 CeO_2 만으로 된 시편보다 Sm_2O_3 첨가량이

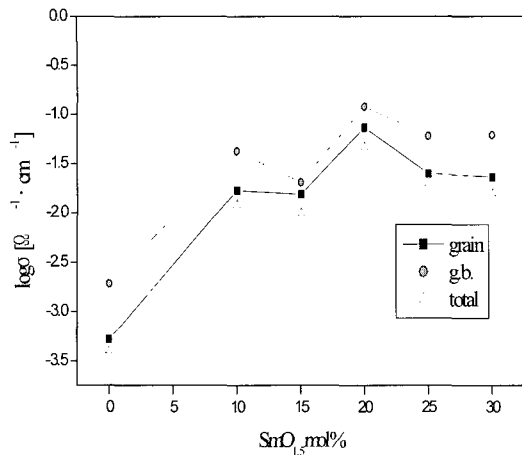


그림 11. 700°C에서의 Sm₂O₃ 함량에 따른 grain, grain boundary, 전체 전기전도도의 변화.

Fig. 11. Sm₂O₃ concentration dependence of grain, grain boundary and total conductivity at 700°C.

증가할수록 산소공공의 생성으로 인해 전기전도도가 증가한다는 것을 알 수가 있다. 그러나 20 mol% SmO_{1.5} 첨가량을 넘어서 부터는 많은 공공의 도입에도 불구하고 전기전도도가 감소됨을 알 수 있는데, 이는 크기가 큰 첨가이온의 blocking효과[18]에 의해 설명되어 질 수 있을 것이다. 즉 공공의 이동이 보다 많이 첨가된 크기가 큰 Sm³⁺이온에 방해받아 제약이 걸리는 것으로 생각되어 질 수 있을 것이다. 공공이 자유롭고 이동성이 높은 고온 및 희박고용체에서는 이러한 효과로 쉽게 설명될 수 있으나, 저온 및 고농고용체에서는 쿨롱 상호작용에 의해 공공들이 집합체를 형성할 것이고, 그에 따라 공공의 농도가 감소하여 첨가량이 증가함에 따라 전도도가 감소될 것이 예상된다.

그림 10과 그림 11에는 400°C와 700°C에서 측정된 각 전도도의 Sm₂O₃ 첨가의존성을 나타낸다. 400°C 보다는 700°C에서 전도도가 높으며, 700°C의 경우가 전체 전기전도도에 대한 grain boundary의 기여도가 400°C보다 큼을 나타낸다. 이는 Arrhenius plot으로 부터 구한 활성화에너지값의 비교에서 grain boundary의 활성화에너지값이 grain의 활성화에너지값보다 큰 사실과도 부합된다. 20 mol% SmO_{1.5} 첨가시 grain의 활성화에너지는 83.17 kJ/mol이었고, grain boundary의 활성화에너지는 118 kJ/mol이었다. 또한 전체적으로 20 mol% SmO_{1.5} 첨가시 가장

높은 전기전도도를 보이는 것을 알 수 있는데, 700°C에서의 전기전도도값은 $4.6 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 의 값을 얻었다.

4. 결 론

저온용 고체전해질체 CeO₂의 Gd₂O₃ 및 Sm₂O₃ 첨가효과를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 첨가제 변화에 따른 XRD실험에서의 상동정 및 격자상수값 측정, 그리고 EDX실험에서의 부위별 성분분석 결과, 첨가량의 실험범위(x = 0 ~ 0.3)내에서 cubic fluorite type의 고용체가 잘 형성되어 있다는 사실을 확인할 수 있었다.

2. Gd₂O₃-doped CeO₂는 순수 CeO₂에 비해 상대적으로 입자성장율이 낮으며, 치밀화속도가 빨라 상대적으로 높은 상대밀도값을 나타냈다.

3. Sm₂O₃-doped CeO₂계의 Sm₂O₃첨가에 따른 전기전도특성변화에서는 10 mol% Sm₂O₃첨가에서 가장 높은 전기전도도값을 나타냈으며, 700°C에서 $4.6 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 의 값을 나타냈다.

참고 문헌

- [1] R. T. Dirstine, R. N. Blumenthal, and T. F. Kuech, "Ionic conductivity of calcia, yttria, and rare earth-doped cerium dioxide", J. Electrochem. Soc., Vol. 126, p. 264, 1979.
- [2] H. Yahiro, K. Eguchi, and H. Arai, "Ionic conduction and microstructure of the ceria-strontia system", Solid State Ionics, Vol. 21, p. 37, 1986.
- [3] H. Arai, T. Kunisaki, Y. Shimizu, and T. Seiyama, "Electrical properties of calcia-doped ceria with oxygen ion conduction", Solid State Ionics, Vol. 20, p. 241, 1986.
- [4] R. Gerhardt-Anderson and A. S. Nowick, "Ionic conductivity of CeO₂ with trivalent dopants of different ionic radii", Solid State Ionics, Vol. 5, p. 547, 1981.
- [5] H. Yahiro, Y. Eguchi, K. Eguchi, and H. Arai, "Oxygen ion conductivity of the ceria-samarium oxide system with fluorite

- structure", J. Appl. Electrochem., Vol. 18, p. 527, 1988.
- [6] K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue, and H. Arai, "Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells", Solid State Ionics, Vol. 52, p. 165, 1992.
- [7] G. B. Balazs and R. S. Glass, "AC impedance studies of rare earth oxide doped ceria", Solid State Ionics, Vol. 76, p. 155, 1995.
- [8] K. H. Choi, S. Y. Park, and J. S. Lee, "Fine powder synthesis and its sintering characteristics of Gd₂O₃-doped CeO₂ by the oxalate coprecipitation method", J. of KIEEME(in Korean), Vol. 15, p. 46, 2002.
- [9] D. W. Kim and J. S. Lee, unpublished work.
- [10] J. E. Bauerle, "Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method", J. Phys. Chem. Solids, Vol. 30, p. 2657, 1969.
- [11] S. Y. Park and J. S. Lee, unpublished work.
- [12] K. Eguchi, T. Kunisaki, and H. Arai, "Effect of microstructures on the ionic conductivity of ceria-calcia oxides", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 69, p. C282, 1986.
- [13] H. Yahiro, T. Ohuchi, K. Eguchi, and H. Arai, "Electrical properties and microstructure in the system ceria-alkaline earth oxide", J. Mater. Sci., Vol. 23, p. 1036, 1988.
- [14] 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, Vol. 100, p. 23, 1997.
- [15] S. J. Hong and A. V. Virkar, "Lattice parameters and densities of rare-earth oxide doped ceria electrolytes", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 78, p. 433, 1995.
- [16] H. Inaba, T. Nakajima, and H. Tagawa, "Sintering behaviors of ceria and gadolinia-doped ceria", Solid State Ionics, Vol. 106, p. 263, 1998.
- [17] S. J. Kim and I. H. Kuk, "Characterization for electrical properties of sintered 20 mol% Gd-doped CeO₂ electrolyte", J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 35, p. 97, 1998.
- [18] J. S. Lee, T. Matsubara, T. Sei, and T. Tsuchiya, "Preparation and properties of Y₂O₃-doped ZrO₂ thin films by the sol-gel process", J. Mater. Sci., Vol. 32, p. 5249, 1997.