

CeO₂ 계 복합산화물 고체 전해질 제조와 전기전도 특성에 관한 연구

장복기 · 임용무 · 김영식
*전남 대학교 무기재료공학과
*전남 대학교 자원공학과
(1994년 9월 1일 접수)

Investigation on the Preparation and Electrical Conductivity of CeO₂-System Solid Electrolytes

Pok-Kie Chang, Yong-Mu Lim and Young-Sig Kim*

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Chonnam Natl. University

*Dept. of Mineral & Energy Eng., Chonnam Natl. University

(Received September 1, 1994)

요 약

LM(liquid mix)법으로 cross-linked 폴리아크릴 폴리머를 합성한 다음 이를 하소하여 얻은 분말로부터 $M_{Ce_{1-x}}Gd_xO_{3-x/2}$ (M: Ba, Mg, $x=0.0-0.20$)계의 고체 산화물 전해질을 소결하였다. 소결체 시편에 대하여 XRD 및 SEM/EDX 분석을 수행하였으며, 이들 전해질의 소결거동과 전기전도도에 관한 관찰을 겸하였다. Ba-와 Mg-cerate는 EDX 분석 및 소결거동에 있어서 다소 큰 차이를 보이지만, 즉 Mg-cerate의 소결성과 화학적 균일성이 Ba-cerate의 경우보다 상대적으로 열악하지만, 이들은 공히 $X=0.10$ 에서 최대의 전기 전도도($800^{\circ}C$)를 나타내고, 그 값은 거의 동일하다 [$3.5 \pm 0.17 \cdot 10^{-2}(\text{ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$].

ABSTRACT

Solid oxide electrolytes of the $M_{Ce_{1-x}}Gd_xO_{3-x/2}$ (M: Ba, Mg, $x=0.0-0.20$) system were prepared using powders synthesized by the "liquid mix" method and calcined from the cross-linked polyacrylic polymer. The specimens were analyzed using XRD and SEM with EDX, and the sintering behavior of the electrolytes and their electrical conductivity were also studied. Although Mg-cerate is relatively inferior to Ba-cerate in the sinterability and chemical homogeneity(EDX analysis data), both the Ba- and the Mg-cerate electrolytes at $800^{\circ}C$ show their maximum conductivities at $x=0.10$ and their values are in the same order of magnitude, i.e., $3.5 \pm 0.17 \cdot 10^{-2}(\text{ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$.

Key words: CeO₂ system, Solid electrolyte, Liquid mix method, Sinterability, Microstructure, Chemical homogeneity, Electrical conductivity.

1. 서 론

고체산화물 연료전지용 전해질재료로서 fluorite 구조를 갖는 안정화 zirconia(특히 $ZrO_2 : Y$)가 가장 보편적으로 이용되고 있다¹⁻³. 한편 perovskite($A^{2+}B^{4+}O_3$)형의 복합산화물(예: $BaCeO_3 : M$, $M=La, Nd, Ho, Y, etc.$) 역시 고이온전도성을 갖는 고체산화물 전해질로서 이에 대한 연구가 다수 수행되고 있다⁴⁻⁶. Perovskite형 산화물에서 B^{4+} 가 보다 저가의 양이온(예: M^{3+})으로 치환되면 전하보상을 위하여 산소공격이 형성되고 산화물은

이온전도성을 나타내게 된다($M_2O_3 \rightarrow 2M_B' + V_O'' + 3O_0$).

한편 M. Paria et al.⁴에 의하면 Nd^{3+} 가 B^{4+} 와 치환될 때 perovskite형 전해질의 이온전도성을 가장 효과적으로 향상시키게 되고 그 이온전도성은 안정화 zirconia($ZrO_2 : Y$) 경우에 비견하며, 또 N. Bonanos et al.⁶에 의하면 $BaCeO_3 : Gd$ 전해질은 수소에 의한 환원반응($800^{\circ}C$)에 대하여 높은 저항성을 나타내기 때문에 수소-산소 연료 전지용 재료로 적합함과 동시에 $800^{\circ}C$ 보다 훨씬 낮은 작동온도($550 \sim 650^{\circ}C$)를 갖는 연료전지에 효과적으로 사용할 수 있는 등의 이점을 갖는다.

본 연구에서는 상기 저자들^{4,6)} 경우와 달리 복합산화물 (mixed-cation oxide) 분체 합성에 최적인, 폴리머 전구체를 통한 "liquid mix" 법^{7,8)}으로 전술한 바와 같이 비교적 저온(800°C)에서 활용이 가능한 $M\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-x/2}$ ($M=\text{Ba}, \text{Mg}$)계 고체산화물전해질 분체를 합성하고 그 소결체의 물성을 실험연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 분말합성 및 시편제조

$M\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-x/2}$ ($M: \text{Ba}$ 와 Mg , $x=0.0-0.20$; 이후 각각 BCG와 MCG로 표시함)의 조성을 갖는 전해질 분말을 제조하는 본 실험의 공정도를 Fig. 1에 도시하였다. 일정비로 각 성분의 시약급 질산염을 물에 용해하여 상기 식의 조성을 갖는 수용액을 만들고 이를 가열판 위에서 75°C로 가열하면서 PAA(polyacrylic acid) 수용액과 교반혼합하였다. 본 PAA-질산염의 균일 용액은 90~110°C에서의 지속적인 혼합조작으로 과잉의 물이 증발하면서 고점성의 액상단계를 거쳐 점차 이온교환 수지(cross-linked metal polyacrylate)화 한다.

이 과정에서 용매인 물의 양이 충분히 많을 필요가 있는 바, 이로써 양이온들은 혼합물 수용액 내에서 매우 균일하게 잘 혼합분산될 수 있으며 PAA 구조 내의 기능기(-COOH)와 이온교환반응을 일으킨다. 과량의 물은 또 끓는 점(90~100°C)에서의 신속한 가열공정 시, 형성되는 수지를 팽창("puff up")시키는 역할을 하여 하소(calcination) 이후에도 분쇄조작을 용이하게 하는 이점을 갖는다.

(이온교환)수지는 800°C에서 가열(charring)하면 재만 남게 되는데 이 재는 전술한 바대로 거품구조를 나타낸다. 이 재를 분쇄하여 펠렛으로 성형한 다음 1,100°C의 공기 중에서 3시간 하소하고, 이때 형성된 응집체상태의 하소체는 다시 미분쇄한 후에 이소프로필 알코올에서 초음파 처리하였다.

이렇게 합성한 분말로부터 성형압 400 MPa을 가하고 성형조제로서 ethylene glycol을 사용하여 시편을 제조하였다. 시편은 1,500°C 공기 중에서 5시간 가열하여 소결하였고, 이 때 승온 및 냉각은 5°C/min의 속도로 행하였다.

2.2. 측정 및 분석방법

(이온교환)수지의 온도변화에 따른 반응을 알아보고져 열분석(Rigaku사 TG-DTA)을 수행하였으며, 팽창구조인 재 및 합성분말의 표면 미구조는 SEM(Jeol사, JSM 5400)

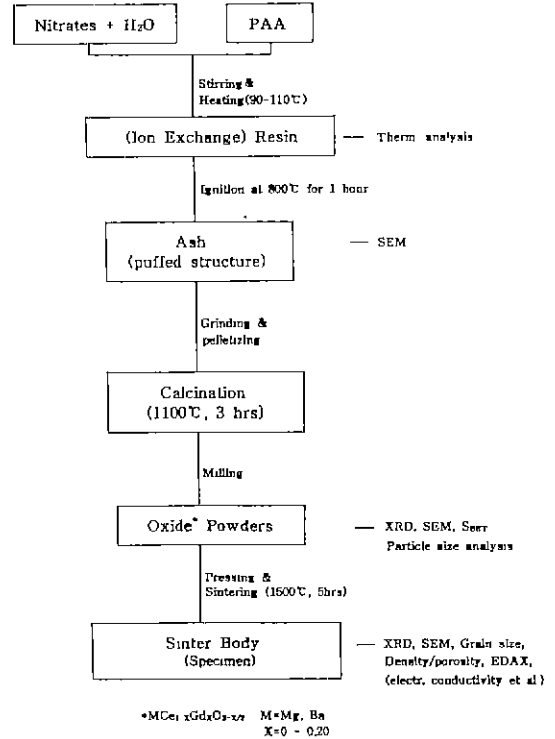


Fig. 1. Flow chart of the experimental procedure.

으로 그리고 합성분말의 입도분포는 Malvern사의 입도 분석기(particle size analyzer)로 각각 관찰 및 분석하였다. 하소/소결온도 및 시간에 따른 결정상의 변화여부를 XRD(Rigaku 사, D/MAX-1200)로 확인하였고, 소결체내 결정입자별 각 성분 원자의 함유(%)관계 즉 각 양이온들의 정량적 균일분포를 조사하기 위하여 EDX (Jeol사 SEM-EDX) 분석을 수행하였으며, 또 소결온도 및 시간에 따른 소결체의 밀도변화관계를 측정함으로써 합성분말의 소결성을 확인할 수 있었다.

소결체의 치환 Gd 함유량(x)과 온도별 공기 중에서의 전기전도성을 측정하기 위하여 먼저 시편(지름 12 mm, 두께 0.5~1 mm의 디스크)의 양 표면에 백금을 RF magnetron sputter로 coating하여 800°C로 열처리한 다음 백금 ring이 부착된 holder 사이에 넣고 spring loading 하여 전기적 접촉을 좋게한 후 DC 2-probe 법을 사용하여 전기전도도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분말합성

(이온교환)수지(Fig. 1)의 유기물 분해 및 적당한 하소

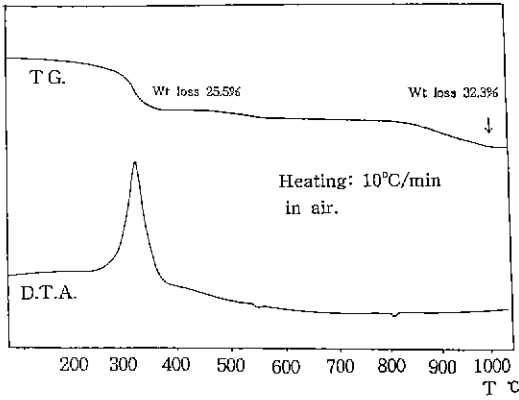


Fig. 2. TG-DTA curves for the ion-exchange resin (BaCeO₃) dried at 110°C.

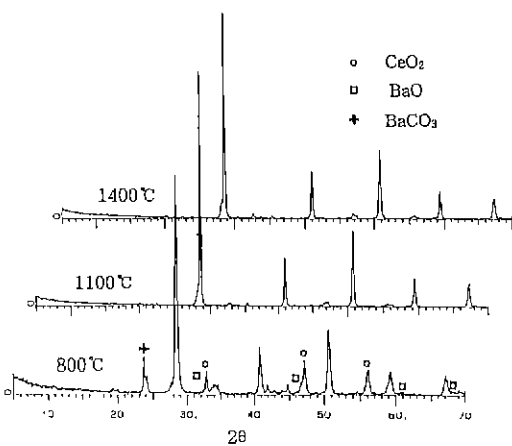


Fig. 3. XRD patterns of BaCeO₃ heated-treated at various temperature for 3 hours.

온도를 알아보기 위하여 수지에 대한 열분석을 수행하였다(Fig. 2). 330°C 부근에서의 강한 흡열피크는 유기물의 분해(charring)에 의한 것이며 동시에 심한 무게 감량이 동반한다. 무게감량은 이 때부터 감소한 쪽으로나마 연속적으로 진행되다가 800°C에서 다시 다소 크게 일어난 후 항량을 유지한다. 그리고 이 800°C에서의 감량은 유기물분해 중 잔류 카본이 연소한 때문으로 보인다¹⁰⁾ 또 수지의 하소온도에 따른 결정상 생성관계에 대한 Fig. 3을 보면, 처음 겔 상태이던 수지는 800°C에서는 공히 복합산화물과 성분 산화물들의 결정상을 보여주다가 1,100°C 이상에서 얻고져 하는 전해질 복합산화물의 결정상만을 나타낸다. 이같이 열분석과 XRD 분석 결과로부터 유기물의 완전분해는 800°C 이상이 그리고

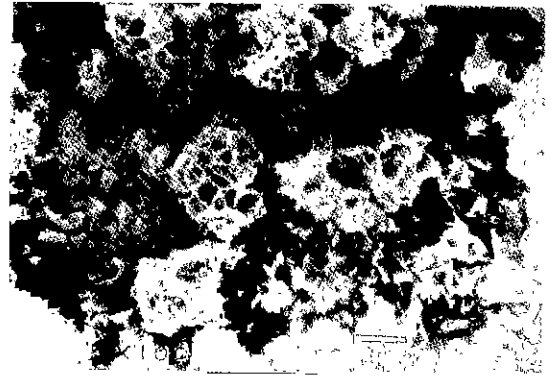


Fig. 4. SEM image of the puffed ash of MgCe_{1-x}Gd_xO_{3-x/2} (x=0.15) calcined at 800°C.

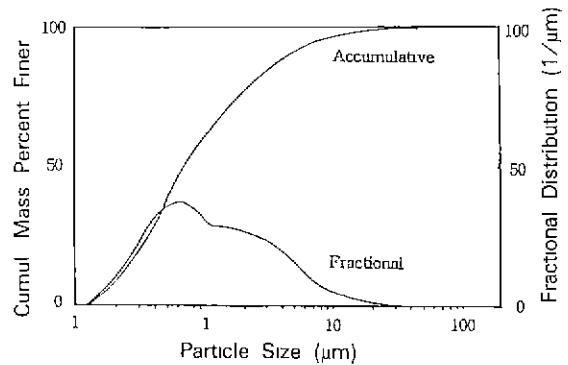


Fig. 5. Particle size distribution of MgCe_{1-x}Gd_xO_{3-x/2} (x=0.15) powder calcined at 1100°C for 3 hours.

분말합성을 위한 하소온도는 1,000~1,100°C가 적합함을 알 수 있다.

Fig. 4는 건조 수지를 800°C에서 연소하여 얻은 재(ash)의 SEM 그림을 보여준다. 본 그림에서 재의 팽창된 구조를 잘 볼 수 있으며, 이 때문에 재는 매우 쉽게 분쇄된다.

재 분말을 pellet화 하고 이를 하소한 다음 다시 분쇄하여 복합산화물 전해질 분말(Fig. 1 참조)을 제조하였는 바, Fig. 5에 일레토 MCG(x=0.15) 분말의 입도분석결과를 도시하였다. 본 분석 결과, 분말의 평균입경은 1.13 μm이며 또 비표면적은 2.9 m²에 달한다. 그리고 본 분말의 SEM 사진을 Fig. 6에 제시하였다. 이러한 합성 분말의 물리적 특성은 MCG 뿐만 아니라 BCG 경우 및 x=0.0-0.20에 있어서 공히 유사하였다.

3.2. (B,M)CG의 결정상



Fig. 6. SEM image of the ultrasonic-treated powder of $MgCe_{1-x}Gd_xO_{3-x/2}$ ($x=0.15$).

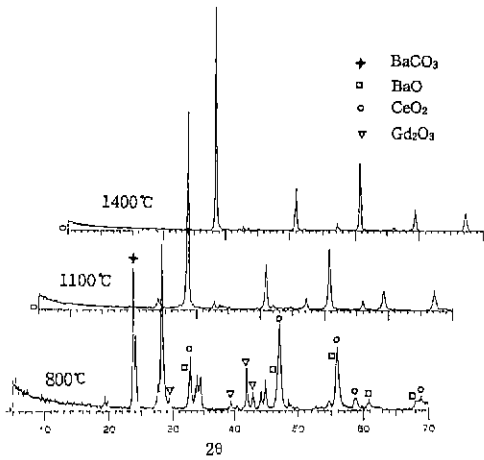


Fig. 7. XRD patterns of $BaCe_{1-x}Gd_xO_{3-x/2}$ ($x=0.15$) heated-treated at various temperature for at various temperature for 3 hours.

Fig. 3에서처럼, CeO_2 를 일부 Gd_2O_3 로 치환한 경우(Fig. 7, BCG : $x=0.15$)에도 소결온도 $1,100^\circ C$ 에서 비로소 복합산화물 결정상이 완전히 생성된다. 또 Gd_2O_3 첨가는 $BaCeO_3$ 의 결정상(XRD 분석)에 아무런 영향을 미치지 않는 것으로 사료된다. Fig. 8에는 BCG에서 x 가 변하는데 ($x=0.20$) 대한 XRD 분석결과를 도시하였는데 BCG에서 $x=0.20$ 까지는 $BaCeO_3$ 에 완전 고용되는 것으로 사료된다.

MCG에 있어서 Gd_2O_3 의 CeO_2 치환 및 $x=0.20$ 까지의 변화가 각각 결정상에 미치는 영향의 유무관계를 Fig. 9에 나타내었는 바, MCG 경우도 BCG 경우와 마찬가지로 XRD 분석상으로는 $x=0.20$ 까지는 Gd_2O_3 가 $MgCeO_3$ 에 완전고용되어 결정상(XRD 분석)의 차이를 나타내지 않는 것으로 보인다.

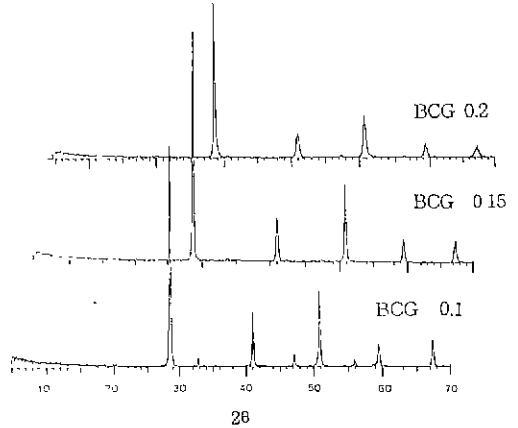


Fig. 8. XRD patterns of $BaCe_{1-x}Gd_xO_{3-x/2}$ ($x=0.10-0.20$) sintered at $1500^\circ C$ for 5 hours.

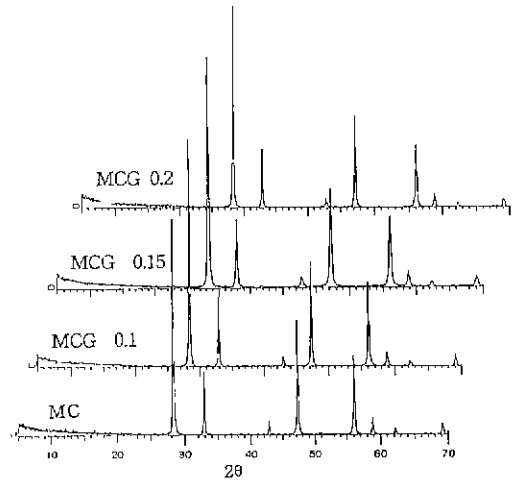


Fig. 9. XRD patterns of $MgCe_{1-x}Gd_xO_{3-x/2}$ ($x=0.10-0.20$) sintered at $1500^\circ C$ for 5 hours.

Gd_2O_3 의 치환량이 많을수록 BCG 및 MCG에 있어서 공히 공격(vacancy) 산소의 수가 증가하고 이에 따라 이들 고체전해질의 (산소이온)전도도는 그만큼 더 커질 것으로 추측된다.

3.3. 시편의 제조

위에서 언급한 바와 같이 BCG 및 MCG 결정상은 $1,100^\circ C$ 에서 3시간 열처리로 완전히 생성된다(Fig. 3 참조). 그러나 치밀한 소결체를 얻기 위하여 $1,500^\circ C/5\text{ hr}$ 의 조건으로 소결하였다. 소결체 밀도와 소결 온도/시간과의 관계를 나타내는 Fig. 12를 보면, $BaCeO_3$ 는 $1,500^\circ C/3$

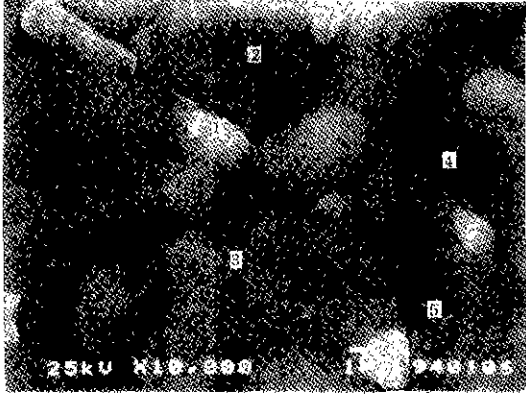


Fig. 10. SEM image and EDX analysis position (1-5) of BaCe_{1-x}Gd_xO_{3-x/2} (x=0.15) specimen.

hr의 소결조건 하에 치밀한 소결체(상대 밀도=98%)를 얻을 수 있으며 그 이상의 온도상승이나 시간연장이 더 이상 도움이 되지 않는다. 한편 MgCeO₃에 있어서는 1,400°C/6 hr 소결했을 때 소결체 밀도가 가장 크며 그 이상으로 소결시간을 길게 하거나 온도를 상승시켰을 때 오히려 밀도감소가 일어난다. 즉 Ba- 및 Mg-cerate의 소결성이 서로 다른 양상을 나타내는 바, 후자의 경우 소결조제를 활용하지 않고서는 치밀한 소결체를 얻기가 어려울 것으로 사료된다. 그리고 이러한 경향은 Gd₂O₃를 각각 함유한 BCG와 MCG에서도 마찬가지로 관찰되었으며(BCG(x=0.15)의 상대밀도는 1500°C/5 hr 소결시 98.2%, 그리고 MCG(x=0.15)의 상대밀도는 1,400°C/6 hr 소결시 96.0%), 이러한 차이에 따라 전기적 물성을 측정하기 위한 시편제조는 BCG의 경우 1,500°C/5 hr 그리고 MCG는 1,400°C/6 hr로 하였다.

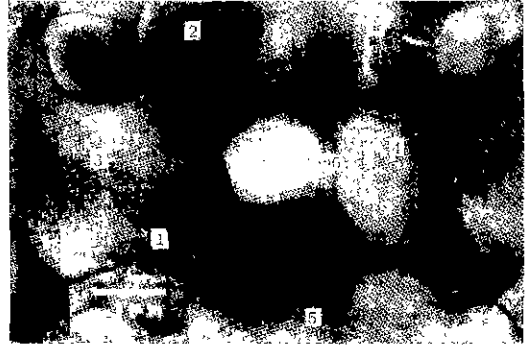


Fig. 11. SEM image and EDX analysis position (1-6) of MgCe_{1-x}Gd_xO_{3-x/2} (x=0.15) specimen.

BCG와 MCG(각각 x=0.15)의 소결체 SEM 사진을 Fig. 10과 11에 제시하였다. 특히 MCG의 경우, 한 특이한 현상으로서 색상이 검고 형상도 구형으로 여타의 결정립들과 현저하게 구별되는 입자(예: Fig. 11의 점2)들이 존재한다. 한편으로는 이러한 입자들의 정체를 확인하고 다른 한편으로는 복합산화물 각 성분 원소들의 균일한 분포 여부를 알아보기 위하여 EDX 분석을 수행하였다 (Table 1 및 2).

Table 1 및 2의 분석치는 각각 Fig. 10과 11에 표시된 점(position)들에 있어서의 복합산화물 각 성분원소의 함유율(%)을 나타낸다. 우선 Table 1의 경우를 보면, Ba와 Ce의 분포는 각 점(대소 입자 및 입계)에 있어서 모두 균일한 반면 Gd의 분포는 입계(점 1, 3, 5)와 입자(점 2, 4) 별로 상당히 차이를 보인다. 즉 입자 내에서 보다 입계에서 Gd는 높은 분포율을 나타내는데, 이에 따라 입계에서의 산소 공극(oxygen vacancy) 수가 상대

Table 1. EDX Analysis Data (Atomic Percentage of Elements) for the Positions Shown in Fig. 10.

Position	1	2	3	4	5
ELMT					
Ba	45.996	47.047	43.057	47.766	45.698
Ce	36.396	42.061	34.337	40.461	38.470
Gd	17.608	10.892	22.606	11.772	15.832

Table 2. EDX Analysis Data (Atomic Percentage of Elements) for the Positions Shown in Fig. 11.

Position	1	2	3	4	5	6
ELMT						
Mg	26.048	82.801	46.801	41.611	31.531	26.486
Ce	60.473	14.567	39.149	43.548	55.561	59.642
Gd	13.479	2.632	14.051	14.841	12.908	13.872

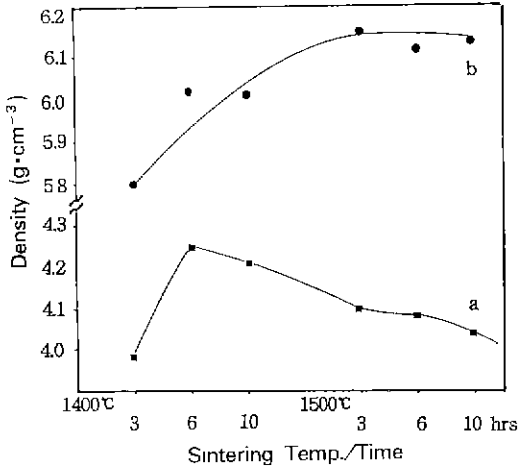


Fig. 12. Variation of density as a function of sintering time and temperature (a) MgCeO₃, (b) BaCeO₃.

적으로 많고 그 결과 (산소 이온)전도성도 보다 높은 것으로 사료된다.

한편 Table 2에 있어서는 Mg, Ce 및 Gd의 분포가 입계(점 1, 6)에서는 완전 일치하며 같은 종류의 입자들(점 3, 4)끼리에서도 각 분포비가 균일하다. 그리고 BCG와 비교하여 크게 상이한 점은, 위에서도 언급한 바와 같이, 보다 검은 색깔의 구형 입자 점 2(Fig. 11)가 나타내는 각 성분들의 분포비이다. 즉 점 2로 표시되는 입자는, 같은 결정입자인 점 3(또는 점 4)과는 아주 달리, 주로 Mg를 함유하는 조성으로 되어 있다. 이는 아마도 분말합성의 과정에서 Mg 이온들이 segregation(de-mix) 된 때문으로 추측된다. 그러나 다른 한편으로 MCG 시편에서 일어나는 이러한 Mg의 부분적인 불균일성에도 불구하고, XRD 분석(Fig. 9)으로는 MC와 MCG가 완전히 동일하다.

이상의 소결성(Fig. 12)에 관한 실험과 EDX 분석의 결과로부터 BCG와 MCG는 화학조성 상의 차이 뿐만 아니라 전해질 시편 합성기구에 있어서 서로 다름을 알 수 있으며, 특히 MCG 전해질의 소결은 상술한 바와 같은 열악한 소결성(밀도) 및 Mg의 분정(de-mixing) 등의 문제점을 내포한다.

3.4. 전기적 특성

전기전도성(c*)에 대한 Arrhenius 식 $c^* = C \exp(-E/kT)$ 에서 C는 상수로서 $x(1-x)$ 에 비례하며 따라서 c*와 $x(Gd_2O_3 \text{ 량})$ 사이의 관계는 포물선으로 표시된다(Fig. 13). 일례로 800°C에서의 BCG 및 MCG 시편의 c*-x 관계를 Table 3에 제시하였으며, Fig. 13에 BCG 경우를

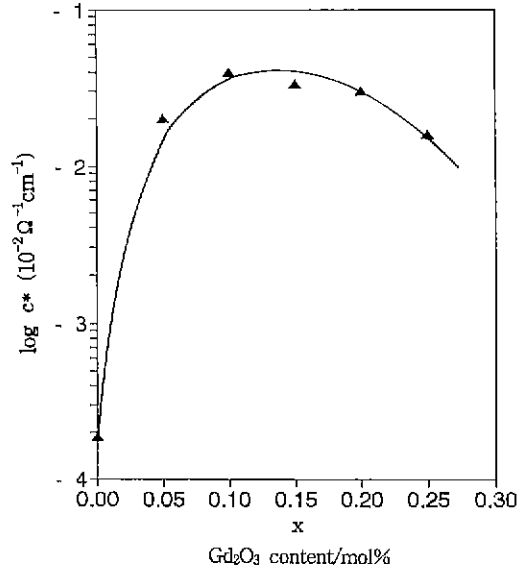


Fig. 13. Electrical conductivity (c*) versus gadolinium concentration (x) for BeCe_{1-x}Gd₂O_{3-v/2} at 800°C.

Table 3. Electrical Conductivity (c*) versus Gadolinium Concentration (x) for Ba- and Mg-cerate Measured at 800°C in Air.

x \ c*	0.0	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25
Ba-cerate	1.87 ¹⁾	2.03	3.51	2.91	2.62	1.13
Mg-cerate	-	-	3.80	3.19	1.11	-

c* : $\times 10^{-2}(\Omega\text{cm})^{-1}$, ¹⁾ : $\times 10^{-4}(\Omega\text{cm})^{-1}$

도시하였는 바, 전기전도성은 일정한 온도조건 하에서 $x(Gd_2O_3)$ 의 도입으로 초기($x < 0.05$)에 급격히 상승하다가 그 이후($x = 0.05 - 0.25$)부터서는 거의 일정할 정도로 큰 변화가 없다.

Table 3의 실험결과를 보면, BCG 및 MCG 공히 $x = 0.10$ 에서 최대의 전기전도성을 나타내며, 그 값은 서로 유사하나 MCG 경우가 오히려 BCG 경우보다 더 양호한 경향을 보인다. 그리고 이러한 경향은 $x = 0.15$ 에서도 마찬가지이다가 $x = 0.20$ 부터서는 오히려 큰 차이로 반전된다.

상기 Arrhenius 식에 준하면 전기전도성(log c*)과 온도(1/T) 관계는 직선으로 표시되며, 이 직선의 기울기

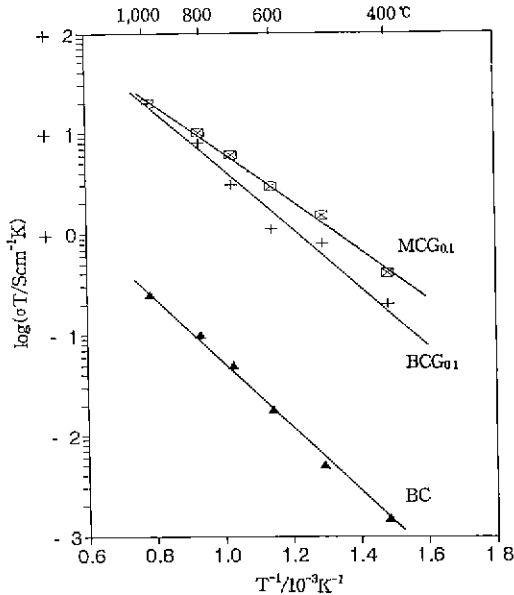


Fig. 14. Variation of electrical conductivity with temperature for BeCe_{1-x}Gd_xO_{3-3/2} (A & B)* and MgCe_{0.9}Gd_{0.1}O_{2.95} (C) measured in air (*A for x=0.0 and B for x=0.10).

로부터 각각 BCG와 MCG의 E(activation 에너지)를 구할 수 있다. BCG(x=0.10)의 E 값은 0.52 eV에 달하고, MCG(x=0.10) 경우는 0.45 eV로서 BCG 경우보다 약간 작은 값을 나타낸다. 한편 반실험적으로¹⁵⁾ 전기전도성 (log c*T)과 온도(1/T) 사이에 역시 직선관계가 성립한다: $c^* = (C/T) \exp(-E/kT)$. Fig. 14에 BCG(x=0.0과 0.10) 및 MCG(x=0.10) 시편에 대한 log c*T-1/T 관계를 나타내었다. E 값에서 보듯이 BCG의 기울기는 MCG 경우보다 그 값이 약간 크고, BC(x=0.0)는 가장 큰 기울기를 나타낸다.

산소 이온 전도성 고체전해질에서 전기전도성($c^* = c_h^* + c_i^*$; 여기서 c_h^* 과 c_i^* 은 각각 electron hole 및 ion 전도도를 의미함)과 산소분압($10^0 \sim 10^{-14}$ atm) 사이의 관계를 보면, 일반적으로¹⁵⁾ c^* 가 크면 c^* 도 큰 값을 갖게 된다. 따라서 이 경향이 본 연구실험의 재료에도 적용될 경우, 본 BCG와 MCG는 높은 이온 전도성을 갖는 우수한 고체산화물 전해질일 것으로 사료된다(이 관계 연구가 수행 중에 있으며 그 결과를 발표할 예정이다).

4. 결 론

polyacryl 폴리머 범으로 CeO₂ 계 고체전해질을 제조

실험한 본 연구의 결과는 다음과 같다.

1. BCG 및 MCG 시편의 XRD 분석결과는 x(Gd₂O₃ 량)=0.0-0.20에서 아무런 차이를 보이지 않으나, 전기전도도 측정 결과는 x=0.10을 최대치로하는 포물선 변화를 나타낸다.

2. EDX 분석결과를 보면, BCG 결정은 입계에서 Gd의 높은 분포를 나타내고, MCG 경우는 Mg가 분정(segregation)된 것으로 보이는 고농도의 Mg 함유 결정립들을 보인다 그러나 이러한 EDX 분석상의 차이에도 불구하고 BCG와 MCG는 다 같이 x=0.10에서 가장 우수한 전기전도성을 갖는다(BCG의 경우 $3.51 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, MCG의 경우 $3.80 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$).

3. MCG는 BCG에 비하여 상대적으로 열악한 소결성(상대밀도가 1400°C 소결시 96.0%에 불과하고 그 이상의 온도에서는 오히려 저하)에도 불구하고 BCG보다 그 전기전도성이 다소 우수하다. 따라서 MCG는 소결성 및 화학적 균일성의 개선을 통하여 BCG보다 고체전해질로서 훨씬 더 우수한 재료가 될 수 있는 큰 잠재력을 갖고 있다.

4. 800°C 공기 중에서 측정한 BCG와 MCG(x=0.10)의 전기전도도($10^{-2} \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$)는 각각 3.51과 3.80으로서 대동소이하다. 그리고 그 E(activation 에너지) 값은 각각 0.52(BCG)와 0.45 eV에 달한다.

감사의 글

본 연구는 교육부(학술진흥재단) 1993년 공모과제(지방대육성) 연구비로 수행되었으며 이에 사의를 표하는 바입니다.

REFERENCES

1. B.C.H. Steele, "Materials Technology in Fuel Cell Development," *Materials and Design*, **11**(1), 4-10, (1990).
2. Nguyen Q. Minh, "Ceramic Fuel Cell," *J. Am Ceram. Soc* **76**(3), 563-88, (1993)
3. J.A. Labrincha, J.R. Frade F.M.B. Marques, "Cathode Materials for SOFCs," *Silicates Industrials*, **1**(2), 59-64. (1994).
4. M.K. PARIJA & H.S. MAITI "Electrical Conduction in barium cerate doped with M₂O₃(M=La, Nd, Ho)," *Solid State Ionics* **13**, 285-292, (1984).
5. A.N. Virkal and H.S. Maiti, "Oxygen Ion Conduction in Pure and Ytria-doped Barium Cerate," *Journal of Power Sources*, **14**, 295-303, (1985).
6. N. Bonanos, B. Ellis and M.N. Mahmood, "Barium Ce-

- rate doped Gadolinium (British Petroleum Co. PLC),” GB 2,206,511, (11. Jan. 1989).
7. Paul A. Lessing, “Mixed-Cation Oxide Powders via Polymeric Precursors,” *Ceramic Bulletin*, **68**(5), 1002-1007, (1989).
 8. Lone-Wen Tai and Harlan U. Anderson, “Mixed-Cation Oxide Powders via Resin Intermediates Derived from a Water-Soluble Polymer,” *J. Am. Ceram. Soc.* **75**(12), 3490-3494, (1992)
 9. H.L. Tuller and A.S. Nowick, “Doped Ceria as a Solid Oxide Electrolyte,” *J. Electrochem. Soc.* **122**(2), 255-259, (1975).