

$[(ZrO_2)_{1-x}(CeO_2)_x]_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$ 고용체의 전기전도도

이창호 · 최경만

포항공과대학교 재료금속공학과
(1998년 9월 19일 접수)

Electrical Conductivities of $[(ZrO_2)_{1-x}(CeO_2)_x]_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$ Solid Solution

Chang Ho Lee and Gyeong Man Choi

Department of Materials Science and Engineering, Pohang University of Science and Technology
(Received September 19, 1998)

요 약

산소이온전도체인 yttria (8 mol%) stabilized zirconia에 CeO₂를 고용한 시편의 산소 분압에 따른 전기전도도를 4-probe dc법을 사용하여 800°C에서 1000°C범위에서 조사하였다. 순수한 산소 분위기에서 CeO₂-ZrO₂ 고용체의 전기전도도는 CeO₂의 함량이 증가함에 따라 감소하였으며 환원 분위기에서는 Ce이온의 환원에 따라 전자전도도가 나타났다. 결합 모델에 따라 실험 결과들을 fitting한 결과 이온전도도와 전자전도도의 크기를 분리해 낼 수 있었으며, 이를 통해 electronic transference number의 결정이 가능했는데, 이렇게 결정된 electronic transference number는 CeO₂의 함량이 증가할수록, 그리고 산소분압이 감소할수록 커진다.

ABSTRACT

The electrical conductivities of the yttria (8 mol%) stabilized zirconia-ceria solid solutions were measured as a function of oxygen partial pressure between 800°C and 1000°C using 4-probe d.c. method. Under pure oxygen atmosphere, the oxygen ionic conductivity of CeO₂-ZrO₂ decreased with the concentration of CeO₂. Under reducing condition, electronic conduction due to the redox equilibrium of Ce ion was observed. Total, ionic, and electronic conductivities fitted by a defect model enabled to determine the electronic transference number (t_e) which increased with the concentration of CeO₂ and with the degree of reduction.

Key words : Conductivity, Zirconia-Ceria solid solution, Electronic transference number

1. 서 론

ZrO₂는 2가나 3가의 산화수를 가지는 원소를 고용함으로써 저온에서 fluorite 구조를 안정화 시켜 기계적 성질의 향상 외에도 전기적으로 높은 산소이온 전도도를 나타내기 때문에 많은 연구가 진행되어 왔다. 특히 YSZ(Yttria Stabilized Zirconia)는 고온에서 높은 산소 이온전도도, 넓은 전해질 영역, 화학적 및 기계적 안정성, 저렴한 제조단가 등의 장점을 갖고 있어 차세대 발전 방식인 고체전해질 연료전지(SOFC)의 전해질 재료로 널리 연구되고 있다.¹⁻⁴⁾

전이금속을 고용한 YSZ 또는 LSM((La,Sr)MnO₃) 등은 이온전도도와 함께 전자전도도를 갖는 혼합전도 특성을 보이는데 이러한 혼합전도 특성을 보이는 재료들은 고체전해질 연료전지의 전극재료나 gas separating

membrane재료로서 높은 이용가능성을 가지고 있어서, 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 YSZ의 경우엔 고용되는 전이금속의 종류에 따라서 n형 또는 p형의 전자전도도를 가질 수 있으며, 고용되는 양에 의해 이온전도도와 전자전도도의 상대적 크기를 조절할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 그 예로서, Ce이나 Ti등을 첨가한 YSZ는 n형 전자전도도를, Tb이나 Mn등을 첨가한 YSZ는 p형 전자전도도를 보인다.^{5,6)}

CeO₂를 고용한 YSZ의 경우에는 넓은 고용한계를 나타내며 단일상으로 조성변화에 의한 전자전도도의 조절이 용이하며,⁹⁾ 산소분압이 낮은 분위기에서 Ce이온의 환원에 의해 hopping conduction이 일어나는 것으로 알려져 있다.¹⁰⁾ 그러나 CeO₂를 고용한 YSZ의 전기적 성질에 대한 조사는 1000°C이상의 고온에서의 조사만으로 국한되어 있거나 충분히 낮은 산소분압에 대한 조사가

행해지지 않아 1000°C 이하의 온도 범위와 낮은 산소분압에서의 전기적 성질에 대해서는 분명하지 않다.^{9,10,12)} 반면, 연료전지의 연료극 등으로 응용될 경우, 1000°C 이하의 낮은 온도와 10⁻²⁰ atm에 근접하는 낮은 산소분압에서의 전기전도 특성에 관한 조사가 필요하므로 이번 조사에서는 800°C부터 1000°C까지의 온도범위에서 CeO₂를 고용한 YSZ의 전기전도도의 산소분압 의존도를 조사하였으며, 결합 모델에 의한 curve fitting을 통해 이온전도도와 전자전도도를 분리해냄으로써 electronic transference number(t_{el})를 구했다.

2. 실험방법

시편제조 시 분말은 Cerium Nitrate(99.9% 고순도화학, 일본)를 공기 중 800°C에서 하소하여 얻은 CeO₂ 분말과 상용 YSZ(Yttria Stabilized Zirconia) 분말(TZ8Y, TOSHO, 일본)을 사용하였다. 이 분말들을 조성에 따라 혼합한 후 12시간동안 ball milling을 통하여 혼합 분말을 얻었다. 이 때 Ce⁺⁴ 이온이 Zr⁺⁴ 이온을 치환하므로 안정화를 위한 Y⁺³의 상대적인 양은 감소하는 효과를 가져오게 된다. 그러나 충분한 안정화를 위해 3가 이온의 조성비를 8 mol%로 유지해야 하므로 CeO₂의 첨가량에 따라 Y₂O₃(99.99%, AC&T Co.)을 보충하여 첨가했다.

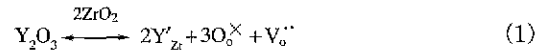
Press로 원반형으로 성형하고 200 MPa의 압력 하에서 5분간 냉간 가압성형(CIP)을 거친 후에 공기 중 1600°C에서 10시간동안 소결하여 얻은 시편(상대밀도 96-97%)을 2×3×15 mm 크기의 사각 기둥형으로 절단한 후 Pt 전극(Engelhard No.6926)을 붓으로 칠한 후 공기 중 1000°C에서 1시간동안 열처리를 하고 Pt선을 연결하여 4-probe dc법을 위한 시편을 만들었다.

시편의 저항 측정은 Current Source(KEITHLEY model 220)와 Nanovoltmeter(KEITHLEY model 181)을 사용하였으며 산소분압의 조절을 위해 1~10⁻¹ atm까지의 높은 산소분압부분은 산소와 질소의 부피 비율 조절하고, 10⁻⁷~10⁻¹⁶ atm의 낮은 산소분압 부분은 CO/CO₂의 부피 비율 조절하여 결정하였다. 각 기체들의 부피 비는 MFC(Mass Flow Controller)를 이용하여 조정하였고 zirconia 산소 센서를 이용하여 산소분압을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전기전도도

순수한 YSZ의 경우엔 산소이온 전도도를 결정하는 식 (1)과 같이 산소 vacancy의 농도가 yttria의 농도에 의해 결정되므로 산소분압에 따른 이온전도도의 변화가 나타나지 않는다.

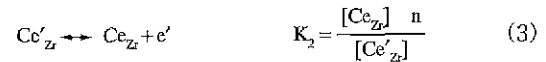


산화 또는 환원 반응에 따라 n형 또는 p형 전자전도도는 각각 산소분압에 대해 -1/4, 1/4의 의존성을 보이지만 순수한 YSZ의 경우엔 대부분의 산소분압 영역에서 이온전도도보다 우세한 영역이 나타나지 않고 단지 10⁻³⁰ atm이하의 낮은 산소분압 하에서 식 (2)에 의해 n형 전자전도도가 우세하게 나타날 수 있다.

$$O_o \leftrightarrow \frac{1}{2} O_2 + V_o + 2e' \quad K_1 = P_{O_2}^{1/2} [V_o^{\bullet}] n^2 \quad (2)$$

위의 식 (1)과 (2)를 비롯한 본 논문에서의 결합화학식은 Kroger-Vink notation을 따라 표기하였다.¹³⁾

CeO₂를 첨가한 시편의 경우엔 Ce이온이 산소분압의 감소에 의해 환원되어 4가 이온에서 3가 이온이 되는 다음과 같은 반응이 일어나게 된다.¹⁴⁾



그리고, 첨가된 Ce의 양은 일정하므로,

$$[Ce_{Zr}] + [Ce'_{Zr}] = [Ce_{Zr, total}] \quad (4)$$

이다. 이 때, [Ce_{Zr, total}], [Ce_{Zr}], [Ce'_{Zr}]은 각각 첨가된 Ce의 총량, Ce⁺⁴ 이온, Ce⁺³ 이온의 농도를 의미한다.

마지막으로 전기적 중성 조건을 만족시키기 위해 다음 식이 성립된다.

$$n + 2[O_i^{\bullet}] + [Y'_{Zr}] + [Ce'_{Zr}] = p + 2[V_o^{\bullet}] \quad (5)$$

Fig. 1에서 보던 CeO₂를 20 mol% 이상 함유한 시편의 경우 전기전도도의 산소분압에 대한 변화는 다음과 같은 세 부분으로 나누어 볼 수 있으며, 이러한 경향은 Cales와 Baumard^{9,11)}의 1000°C 이상에서의 고온 실험 결과와도 일치하는 것을 알 수 있다.

(1) 산소분압에 무관하게 평행한 부분

(2) 산소분압이 낮아짐에 따라 전기전도도가 증가하는 부분

(3) 산소분압이 낮아짐에 따라 감소하는 부분

(1) 부분은 이온전도도가 우세한 부분으로 식 (1)에 의해 생성되는 산소 vacancy의 농도는 첨가되는 Y₂O₃의 양에 의존하므로 전기전도도는 산소분압의 변화에 무관하며 첨가되는 Y₂O₃의 양에 의해 결정된다. (2) 부분은 산소분압이 낮아지면서 Ce이온의 환원에 의한 전자전도(σ_h)가 우세해지는 부분이다. 이 전자전도도(σ_h)는 Ce⁺³, Ce⁺⁴ 이온 사이에서 일어나는 small polaron hopping에 의한 것으로 판단된다. 이 때 전자전도도의 증가하는 기울기는

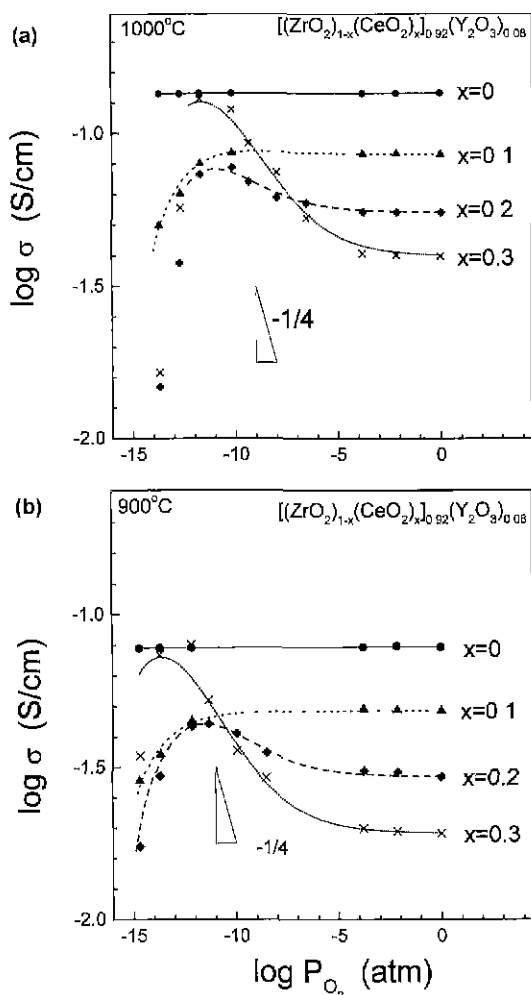


Fig. 1. Electrical conductivities of [(ZrO₂)_{1-x}(CeO₂)_x]_{0.92}(Y₂O₃)_{0.08} versus oxygen partial pressure at (a) 1000°C and (b) 900°C with fitting curves generated by Eq.9.

-1/4이지만 실제로는 일정한 값을 가지고 있는 이온전도도와 전자전도도의 합이 전체전도도로 나타나므로 실제의 기울기는 -1/4보다 작은 값을 가지게 된다. 이 때의 전자전도도는

$$\sigma_{el} = \sigma_{no} P_{O_2}^{-1/4} + \sigma_{po} P_{O_2}^{1/4} + \sigma_i \quad (6)$$

로 표현될 수 있으며, σ_i 는

$$\sigma_i = \frac{K_{\mu,e} [Ce'_{Zr}] [Ce_{Zr}]}{[Zr_{Zr}]} \quad (7)$$

이다. 이 식에서 $K_{\mu,e}$ 는 mobility의 온도에 대한 의존도를 나타내고, $[Ce'_{Zr}]$ 는 small polaron의 농도, $[Ce_{Zr}]/[Zr_{Zr}]$

는 한 small polaron의 전자가 주위에 jump할 수 있는 Ce_{Zr} 를 가질 확률이다.¹⁴⁾

위 식 (7)을 식 (2), (3), (4), (5)를 이용해 풀어서 다시 쓰면,

$$\sigma_i = \frac{K_a P_{O_2}^{-1/4}}{\left(K_b P_{O_2}^{-1/4} + 1 \right)^2} \quad (8)$$

이다.¹⁴⁾ 이 식에서 K_a, K_b 는 위 결합화학식의 평형 상수들과 $K_{\mu,e}$ 를 포함한 상수들로 일정한 온도에서 산소분압에는 무관하다. 이러한 hopping에 의한 전자전도도는 CeO₂의 농도가 높을수록 그 크기가 커져서 CeO₂가 충분히 많이 첨가된 시편의 경우, hopping conductivity는 n형 또는 p형 전자전도도보다 훨씬 크고, 산소분압에 따라서는 산소이온전도도보다 크게 되어 Fig. 1의 x=0.2, x=0.3인 경우와 같이 전기전도도가 크게 증가하는 부분이 나타나게 된다. 또 CeO₂의 농도가 높을수록 이온전도도가 지배하는 산소분압 영역이 줄어드는 것을 관찰할 수 있는데 이는 CeO₂의 농도가 높을수록 hopping conductivity의 크기가 증가하는 것을 보여준다. Fig. 1의 (a) 1000°C와 (b) 900°C의 비교를 통해 온도에 따른 변화를 알아볼 수 있는데 전반적인 경향에 있어서는 변화가 없으나 전기전도도가 최고치를 보이는 산소분압의 값이 낮은 온도에서 좀더 낮은 산소분압으로 이동하는 것을 관찰할 수 있으며, 이온전도도의 크기 감소와 함께 전자전도도의 크기도 감소하는 것을 볼 수 있는데 비슷한 조성에 대해 1000°C 이상에서 조사한 Cales와 Baumard의 결과에서도 같은 경향을 관찰할 수 있다. 전기전도도의 최고치를 보이는 산소분압이 온도에 따라 변하는 경향은 Fig. 2에서 좀 더 자세히 보이고 있고 전기전도도가 최고치를 나타내는 산소분압의 크기도 x=0.3인 조성의 경우 1000°C에서 10⁻¹¹~10⁻¹² atm의 값으로 비슷한 조성([(ZrO₂)_{0.7}(CeO₂)_{0.3}]_{0.9}(Y₂O₃)_{0.1})에 대한 Cales와 Baumard의 결과와 같다.

한편 산소분압이 낮아짐에 따라 전기전도도가 급격히 감소하는 (3)부분에서는 (a) Ce이온의 계속적인 환원에 의한 $[Ce^{+3}] \times [Ce^{+1}]$ 의 크기의 감소에 따른 전자전도도의 감소,¹⁴⁾ (b) Ce⁺¹ 이온이 Ce⁺³ 이온으로 환원되면서 산소 vacancy의 양이 증가하여 산소 Vacancy와 양이온들의 간섭과 ordering에 의한 이온전도도의 감소,²⁾ (c) 과도한 Ce⁺³ 이온의 생성에 따른 미세구조의 변화⁹⁾ 등이 전기전도도가 감소하는 원인으로 추정된다.

순수한 산소분위기 아래에서는 Ce의 함량이 증가할수록 전기전도도의 크기는 감소하는 것을 관찰할 수 있는데, 이것은 크기가 큰 Ce⁺¹ 이온(r=0.97 Å)이 상대적으로 크기가 작은 Zr⁺⁴ 이온(r=0.84 Å)을 치환함에 따라

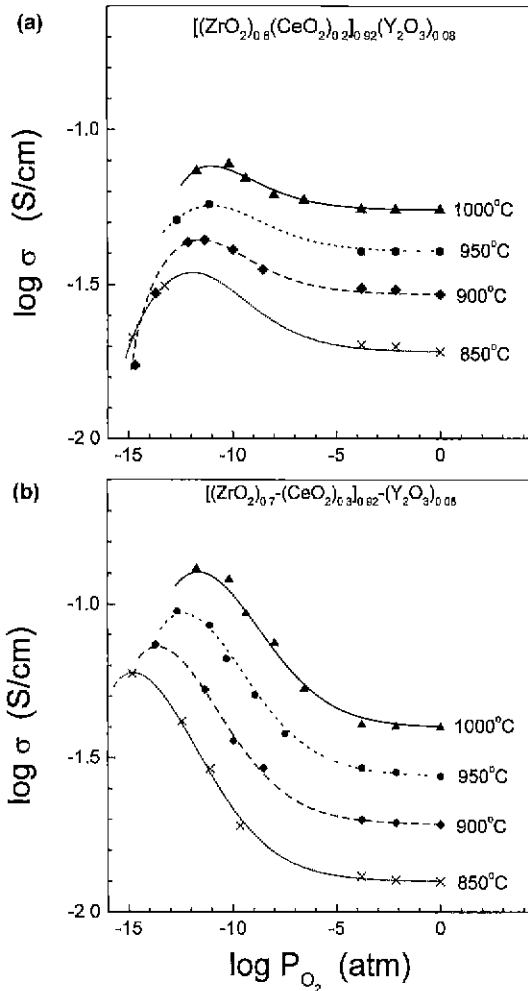


Fig. 2. Electrical conductivities of $[(ZrO_2)_{1-x}(CeO_2)_x]_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$ at various temperatures with (a) $x=0.2$ and (b) $x=0.3$ with fitting curves generated by Eq. 9.

서 격자구조가 찌그러져 산소이온의 이동이 어려워져서 산소이온전도도가 감소하기 때문이다.¹¹⁾

Fig. 2는 (a) $x=0.2$, (b) $x=0.3$ 인 $[(ZrO_2)_{1-x}(CeO_2)_x]_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$ 의 산소분압에 따른 전기전도도의 변화를 다양한 온도에 대해 보여주는 것이다. 850°C에서 1000°C까지의 온도범위에서 산소분압에 따른 전기전도도의 변화는 비슷한 모습을 보여준다. 그러나 전술한 바와 같이 온도가 낮아짐에 따라 전기전도도의 최고치를 보이는 산소분압이 낮은 쪽으로 이동하는 것이 좀더 확실하게 보이고, 그와 함께 전기전도도가 평행하게 나타나는 부분이 좀더 낮은 산소분압까지 확장된 것을 볼 수 있다. 이것을 통해 온도가 낮아지면서 Ce이온의 환원이 적게 일어난다는 것

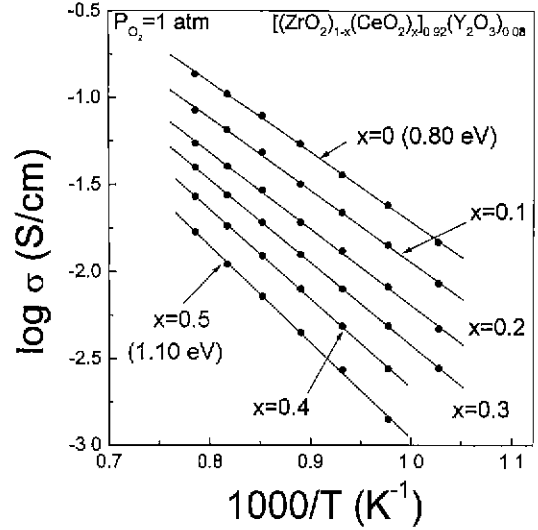


Fig. 3. Electrical conductivities versus $1/T$ of $[(ZrO_2)_{1-x}(CeO_2)_x](Y_2O_3)_{0.08}$ under pure oxygen atmosphere.

과 순수한 산소 분위기에서 온도가 낮아짐에 따른 이온 전도도의 감소보다 전자전도도의 감소가 더욱 크다는 것을 알 수 있다.

순수한 산소분위기에서의 전기전도도의 활성화 에너지는 Fig. 3과 같은 전기전도도와 $1/T$ 의 관계 그래프에서 구할 수 있다. 그 값은 CeO₂가 첨가되지 않은 YSZ의 0.80 ± 0.01 eV에서 CeO₂를 50 mol% 첨가한 Ce-YSZ의 1.10 ± 0.01 eV까지 CeO₂의 함량 증가에 따라 활성화 에너지도 증가하며, 이는 위에서 언급한 바와 같이 크기가 큰 Ce⁺⁴ 이온이 상대적으로 작은 Zr⁺⁴ 이온을 치환함에 따라 산소이온의 전도가 어려워지기 때문이다.

3.2. Electronic Transference Number (t_{el})

전이금속을 첨가하지 않은 순수한 YSZ에서 yttria를 일정치 이상 첨가하면 yttria의 함량에 따라 전기전도도가 낮아지는 것과 같이 CeO₂가 첨가된 YSZ의 경우에서도 Ce이온의 환원에 따라 3가 이온의 함량이 증가되어 전기전도도가 감소할 것으로 가정하면, 식 (8)에 의해 전체전기전도도(σ_{total})는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\begin{aligned} \sigma_{total} &= \sigma_{ion} + \sigma_{el} = \sigma_{ion} + \sigma_h \\ &= (\sigma_{ion,0} - AP_{O_2}^{1/4}) + \left[\frac{BP_{O_2}^{-1/4}}{(CP_{O_2}^{-1/4} + 1)^2} \right] \end{aligned} \quad (9)$$

위 식에서 $\sigma_{ion,0}$ 는 산소분압이 1일 때 산소이온 전도도의 크기이며 A는 산소이온 전도도의 산소분압에 따른 감소 정도를 조정하는 상수이고, B는 전자전도도(σ_h)의

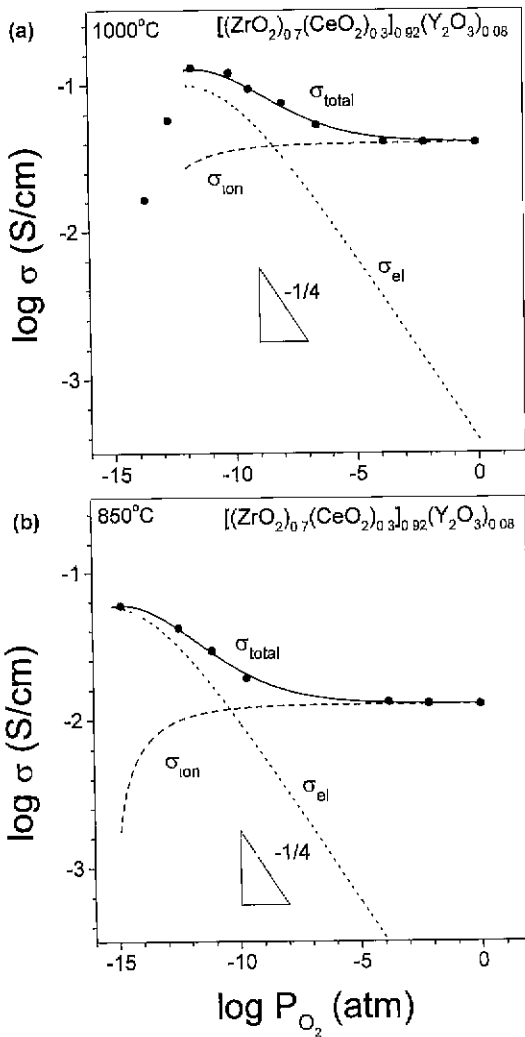


Fig. 4. Total, ionic, and electronic conductivities generated by Eq. 9 of [(ZrO₂)_{0.7}(CeO₂)_{0.3}](Y₂O₃)_{0.08} at (a) 1000°C and (b) 850°C.

크기를 결정하는 상수, C는 전자전도도의 최고치가 나타나는 산소분압을 결정하는 상수이다. 위식에 따라 실험 결과들을 최소자승법¹⁵⁾으로 fitting하면 상수 A, B, C를 결정할 수 있으며, 이를 통해 Fig. 4와 같이 전체 전기전도도에서 이온전도도(σ_{ion})와 hopping conduction에 의한 전자전도도(σ_n)를 구분할 수 있다.

Fig. 4는 CeO₂를 30 mol% 첨가한 Ce-YSZ의 (a) 1000°C, (b) 850°C 실험결과에 대한 fitting 결과로서 식 (9)의 상수 A, B, C의 결정에 의해 σ_{total} 에서 σ_{ion} 과 σ_{el} 을 분리하여 나타낸 것이다. 두 경우 모두 이온전도도는 산소분압에 무관한 부분을 지나 산소분압의 감소에 따라 급격하게 감소하게 되며, 전자전도도는 순수한 산소 분

위기에서는 이온전도도에 비해 무시할 수 있을 정도의 작은 크기였으나 산소분압에 감소함에 따라 -1/4의 기울기로 증가하여 각각 10⁻¹², 10⁻¹⁴ atm 근처의 산소분압에서 최고치를 지나 급격하게 감소하는 것을 볼 수 있다. 온도가 1000°C에서 850°C로 감소함에 따라 전자전도도의 최고치를 나타내는 산소분압의 값이 1000°C의 10⁻¹² atm에서 850°C의 10⁻¹⁴ atm까지 낮은 산소분압으로 내려갔다. 1000°C에서 최고점을 지나 전기전도도가 감소하는 부분은 미세구조의 변화가 영향을 미친 것으로 추정되며 식 (9)에 의한 곡선보다 급격하게 감소하지만, t_{el} 은 증가하는 부분의 실험결과만으로도 구할 수 있다. 1000°C에서 산소분압이 10⁻¹⁴ atm이하로 내려가면 시편의 전기전도도가 시간에 따라 급격하게 감소하는데 이 시편을 광학 현미경으로 표면을 관찰하면 잘게 부서진 것을 볼 수 있으며, 이를 통해 앞에서 언급한 미세구조의 변화를 추정해 볼 수 있다. 시편이 낮은 산소분압에서 부서지는 현상은 Ce이온의 환원에 따른 2차상의 생성⁹⁾ 또는 부피팽창에 의한 것으로 추정되고 있으며, 현재 조사중이다

식 (9)에 의해 구한 σ_{ion} 과 σ_{el} 을 이용하면 다음과 같이 t_{el} 와 t_{ion} (ionic transference number)을 구할 수 있다.

$$t_{ion} = \frac{\sigma_{ion}}{\sigma_{total}}, \quad t_{el} = 1 - t_{ion} \quad (10)$$

같은 방법을 이용하여 1000°C에서의 x=0.1, x=0.2인 시편에 대해서 t_{el} 를 구하여 조성에 따른 t_{el} 를 조사하였다. Fig. 1과 Fig. 2에서의 곡선은 curve fitting에 의한

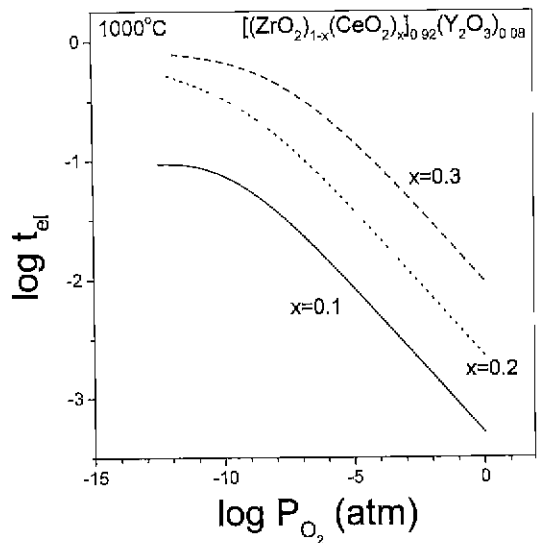


Fig. 5. Electronic transference numbers of [(ZrO₂)_{1-x}(CeO₂)_x]_{0.92}(Y₂O₃)_{0.08} at 1000°C.

곡선을 그린 것으로 전기전도도가 증가하는 부분까지는 실제 실험결과와 fitting에 의한 곡선이 잘 들어맞는 것을 알 수 있다. Fig. 5는 조성에 따른 t_a 의 변화를 산소분압에 대해 보여주는데 Fig. 1에서도 예측할 수 있었듯이 CeO_2 의 함량이 높을수록 낮은 산소분압에서 t_a 의 값은 크게 증가하고, 이온전도도가 우세한 부분, 즉 산소분압이 10^{-8} atm 이상인 부분은 전자전도도의 증가 기울기와 같은 $-1/4$ 의 기울기를 보이며, 산소분압이 더욱 낮아져 전자전도도가 우세해지면 t_a 의 증가정도는 감소한다. 특히 순수한 산소 분위기에서도 $x=0.1$ 일 때 $t_a=5.11 \times 10^{-4}$, $x=0.2$ 일 때 $t_a=2.29 \times 10^{-3}$, $x=0.3$ 일 때 $t_a=1.04 \times 10^{-2}$ 으로 CeO_2 의 함량에 따라 증가함을 알 수 있다.

4. 결 론

산소분압의 변화에 따른 CeO_2 를 첨가한 YSZ의 전기전도도를 조사한 결과, 산소분압이 감소함에 따라 Ce이온의 환원에 의해 hopping conduction이 일어나고 전기전도도의 증가를 관찰할 수 있었다. 이러한 증가의 경향은 CeO_2 의 함량이 많을수록 크게 나타나며, hopping conduction의 특성상 산소분압의 감소에 따라 최고치를 나타낸 후 감소하는 모습을 보여준다. 또한 전기전도도가 최고치를 보이는 산소분압 값은 온도가 낮아짐에 따라 더욱 낮은 산소분압 분위기로 이동하는 것을 볼 수 있으며 이는 온도에 따른 Ce이온의 환원 정도를 보여주는 것이다.

실험결과를 최소자승법으로 curve fitting함으로써 electronic transference number(t_a)를 구할 수 있었는데, 그 값은 산소분압이 낮아지면서 급격히 증가하며, CeO_2 의 함량이 많을수록 많이 증가한다. 순수한 산소 분위기에서 10 mol%의 CeO_2 를 첨가한 YSZ에 비해 30 mol%의 CeO_2 를 첨가한 YSZ의 경우에 100배에 가까운 t_a 의 증가를 관찰할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 교육부 지정 국책대학원 포항공대 환경공학부 연구과제로 지원되었으며, 이에 감사 드립니다.

REFERENCES

1. T. Kudo and K. Fueki, *Solid State Ionics*, pp. 67-77, Kodansha Ltd., Tokyo, 1990.
2. W. L. Worrell, "Oxide Solid Electrolytes"; pp. 143-156 in *Topics in Applied Physics: Solid Electrolytes Vol. 21*, Ed. by S. Geller, Springer-Verlag, Berlin, 1977.
3. N. Q. Minh and T. Takahashi, *Science And Technology Of Ceramic Fuel Cells*, pp. 70-92, Elsevier, Amsterdam, 1995.
4. A. Kopp, H. Nafe and W. Wepper, "Characterization of The Electronic Charge Carriers In TZP," *Solid State Ionics*, 53-56, 853-858 (1992).
5. K. Kobayashi, Y. Kai, S. Yamaguchi, N. Fukatsu, T. Kawashima and Y. Iguchi, "Electronic Conductivity Measurements of 5 mol% TiO_3 -doped YSZ by a d.c.-Polarization Technique," *Solid State Ionics*, 93, 193-199 (1997).
6. Karen E. Swider and Wayne L. Worrell, "Electronic Conduction Mechanism In Ytria-Stabilized Zirconia-Titania under Reducing Atmospheres," *J. Electrochem. Soc.*, 143(11), 3706-3911, (1996).
7. T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa and M. Dokiya, "Electrical Properties of Transition-Metal-Doped YSZ," *Solid State Ionics*, 53-56, 418-425 (1992).
8. P. Han and W. L. Worrell, "Mixed (Oxygen Ion and p-Type) Conductivity in Ytria-Stabilized Zirconia Containing Terbia," *J. Electrochem. Soc.*, 142(12), 4235-4246 (1995).
9. B. Cales and J. F. Baumard, "Mixed Conduction and Defect Structure of $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ Solid Solutions," *J. Electrochem. Soc.: Solid State Science and Technology*, October, 2407-2413 (1984).
10. H. L. Tuller and A. S. Nowick, "Small Polaron Electron Transport In Reduced CeO_2 Single Crystals," *J. Phys. Chem. Solids*, 38, 859-867 (1977).
11. B. Cales, J.F. Baumard, "Electrical Properties of The Ternary Solid Solutions $[(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{CeO}_2)_x](\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$," *Rev. int. hautes Temper. Refract.* 17, 137-147 (1980).
12. R.M.C. Marques, F.M.B. Marques and J.R. Frade, "Characterization of Mixed Conductors by dc Techniques. Part II: Experimental Results," *Solid State Ionics*, 73, 27-34 (1994).
13. F.A. Kroger and V.J. Vink, "Relations Between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids"; pp. 307-435 in *Solid State Physics Vol. 3*, Ed. by F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press Inc., New York, 1956.
14. R.M.C. Marques, F.M.B. Marques and J.R. Frade, "Characterization of Mixed Conductors by dc Techniques. Part I: Theoretical Solutions," *Solid State Ionics*, 73, 15-25 (1994).
15. John R. Taylor, *An Introduction To Error Analysis*, pp. 153-172. University Science Books, California, 1982.