

(Gd₂O₃)_{0.05}(Y₂O₃)_{0.05}(ZrO₂)_{0.9}계의 소결시간에 따른 미세구조와 전기전도도

논문
11-12-7

The Effect of Sintering Time in the Microstructure and Electric Conductivity of (Gd₂O₃)_{0.05}(Y₂O₃)_{0.05}(ZrO₂)_{0.9} System

임용무, 장복기*, 신동선*, 김동근**, 김종빈***, 윤성도****

(Yong-Mu Lim, Pok-Kie Chang, Dong-Sun Shin, Dong-Keun Kim, Jong-Bin Kim, Sung-Do Yoon)

Abstract

In this study, the microstructure and electric conductivity of 5mol% Gd₂O₃-5mol% Y₂O₃-ZrO₂ system(5G5YZ) with a variation of sintering time at 1600°C were investigated. By the result of TEM analysis of 5G5YZ sintered for 12h, a microcrack was observed near grain boundary. The change of the sintering time did not affect the lattice conductivity, but the grain boundary contribution was varied with the sintering time. The grain boundary conductivity of the sample sintered for 1h showed the highest value. Furthermore, the activation energy of the total conductivity was independent upon the sintering time and showed approximately 1.01eV. The highest conductivity measured at 1000°C was 0.0197S/cm with the sample sintered for 1h. Comparing to 0h's, the thickness ratio of grain boundary as a function of sintering time were 0.88, 1.11 and 1.29 for 1h, 5h and 12h, respectively. In case of the sample sintered for 1h, the thickness of the grain boundary showed the lowest value. The increase of the sintering time over 1h made the decrease of the electric conductivity as well as the increase of the grain growth and the thickness of the grain boundary. As a result, it seemed that the proper sintering time for 5G5YZ composition was 1h.

Key Word(중요용어) : Grain boundary(입계), Electric conductivity(전기 전도도), Impedance plot(임피던스 도표), Sintering time(소결 시간), Padolinia-ytria doped zirconia

1. 서 론

최근 안정화 지르코니아와 세리아 등의 형석형 구조 산화물들과 같은 산소 이온 전도성 산화물들은 연료 전지와 산소센서, 산소분리막 등의 고온 응용제품의 개발에 관심이 집중되고 있다¹⁾. 고체 전해질의 성공적인 활용을 위해서는 전해질의 내부 저항

을 최소화 시켜야 한다²⁾. 그러나 다결정질 세라믹 재료에는 반드시 입계가 내재되어 있으며 이들 입계는 전기적인 특성에 큰 영향을 미친다. 결정립의 산소 이온 전도도가 첨가제의 농도³⁾와 크기⁴⁾의 적절한 선택에 의해서 극대화될 수 있지만 입계의 영향 때문에 결정립의 값 보다 3승 정도가 낮다⁵⁾. 이러한 현상은 명확히 규명되지는 않았지만 입계부에 존재하는 고저항, blocking layer에 의해 발생한다고 알려져 있다.

고체 전해질로서의 안정화 지르코니아에 대한 연구에서 여러 연구자들이 차단 층의 본질로서 silica의 중요성을 제안하였는데, Bauerle⁶⁾는 전자현미경을 사용하여 3점 접합부에서 silica와 calcia를 함유

: 광주보건대학 안경광학과
(광주시 광산구 신창동 683, Fax: 062-950-1225
E-mail : ymlim@www.kjhc-c.ac.kr)
* : 전남대학교 세라믹공학과
** : 전남대학교 금속공학과
*** : 조선대학교 전자공학과
**** : 동아전문대학 전기공학과
1998년 8월 17일 접수, 1998년 11월 2일 심사완료

한 제2상을 발견하였으며, Beekmans와 Heyne⁷⁾ 그리고 Schouler 등⁸⁾은 silica의 존재가 입계효과의 주요인이라고 하였다.

세리아와 안정화 지르코니아같은 산소이온전도체와 β-알루미나 등의 고체 전해질에 있어서의 입계 효과에 대해서도 많은 연구 결과가 보고된 바 있다⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾. 지르코니아에 대한 연구에서 Bauerle¹²⁾는 입계저항 R_{gb}가 결정립 전도도와 같은 활성화 에너지를 갖는다고 보고하였고, Wang과 Nowick¹³⁾은 CaO와 Y₂O₃를 첨가한 세리아에 관한 연구에서 첨가량이 작을 때 입계 활성화 에너지가 결정립 전도도 보다 훨씬 높음을 관찰하였다.

다결정질 ZrO₂계의 결정립은 단결정과 동일한 저항을 보이며 이 저항을 낮추기 위해서는 조성의 변화(첨가제의 농도 및 종류)만을 요구한다¹⁴⁾¹⁵⁾. 그런데 입계상의 구조와 특성은 불순물, 소결온도와 분위기, 열처리 조건 등에 큰 영향을 받는다¹⁶⁾. 이와 같은 전해질 내에서의 입계효과에 대한 연구 결과들은 입계가 전기전도도에 미치는 영향이 서로 다르며 결정 격자의 전기 전도도 보다 더 높을 수도 낮을 수도 있음을 암시한다.

ZrO₂의 안정화 및 산소 빈자리의 생성을 위한 dopant에는 일반적으로 Y₂O₃와 CaO가 일반적으로 사용되어 왔는데 최근에는 MgO, CeO₂, Gd₂O₃ 그리고 Sc₂O₃등의 첨가¹⁷⁾와, 특히 CeO₂의 경우에 Bi₂O₃-Y₂O₃의 복합 첨가에 의하여 고온에서의 열화 특성을 해결하는 등의 연구가 진행되고 있다¹⁸⁾. 이런 맥락에서 본 연구에서는 Gd₂O₃와 Y₂O₃가 복합 첨가된 (Gd₂O₃)_{0.05}(Y₂O₃)_{0.05}(ZrO₂)_{0.9}의 0부터 12시간까지의 소결시간에 따른 입계의 거동을 중심으로한 미세구조 및 전기전도도의 변화를 관찰하고 전기전도도에 미치는 입계와 결정립성분의 변화를 고찰하고자 한다.

2. 실험 방법

시편제조는 표 1과 같은 약호의 시편을 산화물 분말을 사용하여 제조하였다. 필요 조성비로 혼합된 산화물을 nalgene병에 지르코니아 불과 함께 넣고 메칠알콜 중에서 12시간 동안 혼합 및 분쇄를 행하여 혼합 분말을 마련하였다. 이 혼합물을 1200℃에서 12시간에 걸쳐 하소하고 다시 분쇄하여 복합 분

표 1. 시편의 조성 및 소결시간
Table 1. Composition and sintering time of specimens

Specimen	Composition	Sintering time
5G5YZ-y	(Gd ₂ O ₃) _{0.05} (Y ₂ O ₃) _{0.05} (ZrO ₂) _{0.9}	y=0, 1, 5, 12h

말을 제조하였다. 이 분말을 직경 15mm, 두께 2mm의 디스크형으로 1차성형(120kg/cm²)하고 냉간 정수압(CIP)으로 2차성형(350kg/cm²)하였으며 1,600℃에서 0시간부터 12시간까지 다양한 시간 동안 소결하여 측정용 5G5YZ시편을 마련하였다.

밀도측정은 Archimedes 원리를 이용한 ASTM C2D의 방법을 사용하였으며, 결정상의 변화는 XRD(X-ray diffraction, Rigaku D/Max 1000, Diffractometer)로 분석하였다. 이때 Cu Kα를 이용하고 2θ 측정 간격은 20~80° 이었으며 주사속도는 4°/min로 하였다.

그리고 5G5YZ 소결체의 소결 시간에 따른 미세구조의 변화는 주사전자현미경(SEM, JEOL 3400)으로 관찰하였으며 이 때 시편은 자동연마기(auto polisher, Struers RotoPol 25)로 경면 연마 후 열간 에칭(thermal etching; 1400℃, 1hr)하여 준비하였다. 특히 5G5YZ계 소결체의 결정립(grain)과 입계(grain boundary)의 미세구조 및 성분 분석은 투과전자현미경(TEM, JEOL JEM-2000, 200kV)으로 관찰하였으며 시편은 통상적인 ion milling 방법을 이용하여 제작하였다.

전기전도도 측정을 위한 전극은 백금 paste를 시편의 양면에 얇게 바르고 건조한 다음 백금 리드선을 그 위에 백금 죽으로 부착하였으며 공기중, 100 0℃에서 1시간 하소하여 전극을 형성하였다. 교류 전기전도 특성은 GPIB 인터페이스 보드가 장착된 PC와 연결된 Hewlett-Packard사의 HP4194A Impedance/Gain-Phase Analyzer (100Hz-15MHz)를 사용하여 200℃~1000℃의 온도 범위에서 임피던스 스펙트럼을 구하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 5mol% Gd₂O₃-5mol% Y₂O₃-ZrO₂(5G5YZ)의 소결시간에 따른 미세구조

그림 1은 1600℃에서 소결된 5G5YZ 시편의 주사전자현미경 사진으로 소결 시간과 무관하게 모든 시편에서 결정립내와 결정입계에 비교적 많은 기공이 존재하나 소결 시간이 길어짐에 따라 결정이 성장하여 결정립 크기가 증가하였고, 기공의 밀도가 감소함을 알 수 있다.

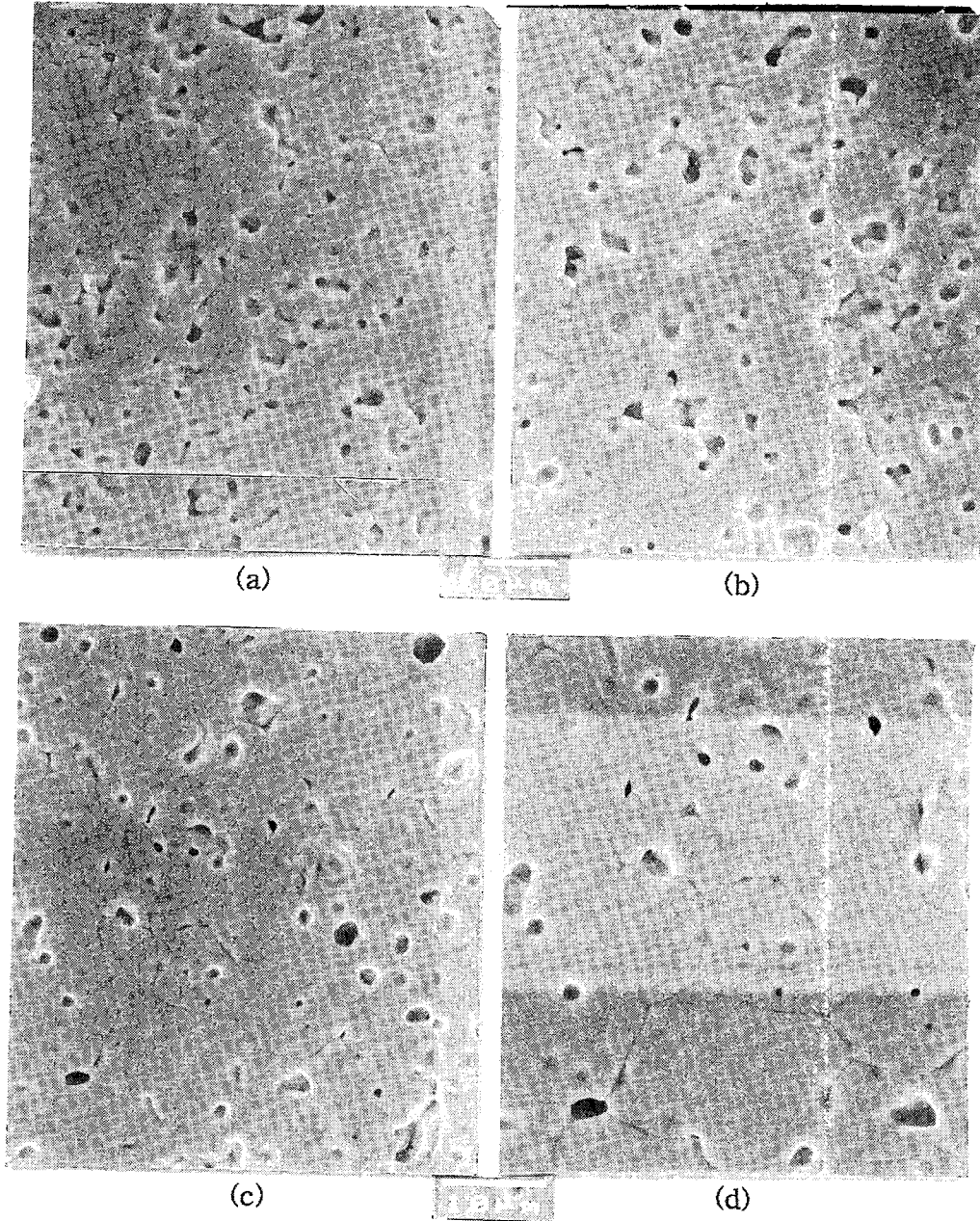


그림 1. 1600°C에서 소결된 5G5YZ의 소결시간에 따른 SEM 사진.

Fig. 1. SEM micrographs of the 5G5YZ sintered at 1600°C for (a)0h, (b)1h, (c)5h and (d)12h.

그림 2는 그림 1로부터 측정된 소결체의 소결 시간에 따른 결정립 크기 및 밀도변화이다. 0h에서 12h까지 소결시간이 증가함에 따라 결정의 크기가 3.36 μm 에서 6.42 μm 로 증가하였으며 밀도 변화도 역

시 유사한 경향을 보였다.

그림 3은 5G5YZ의 X-선 회절도로서 입방정의 단일상 만이 관측되며 격자상수는 $a=5.16\text{\AA}$ 으로 입방정 8YSZ의 격자상수 5.09 \AA 보다 더 큰 값을 보였다. 이와같이 격자상수가 증가하는 원인은 결정

구조 내에서 이온간의 거리를 고려해 볼 때, 물론 고용된 양에 따라 이온간의 거리가 변화하지만 각각 5mol% 첨가 될 때를 기준으로 산정하면 r(Gd-O)는 0.241nm이며 r(Y-O)는 0.231nm이므로 Y₂O₃와 함께 Gd₂O₃를 복합 첨가함에 따라 격자상수가 증가하게 되어 높은 산소이온의 전도 가능성을 갖는다고 생각 된다¹⁹⁾²⁰⁾.

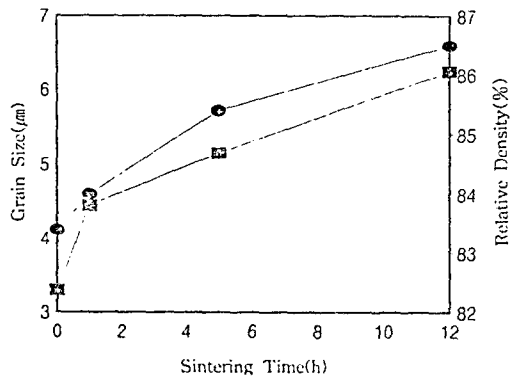


그림 2. 소결시간에 따른 5G5YZ의 결정 크기와 상대밀도.

Fig. 2. Grain size and relative density of the 5G5YZ as a function of sintering time.

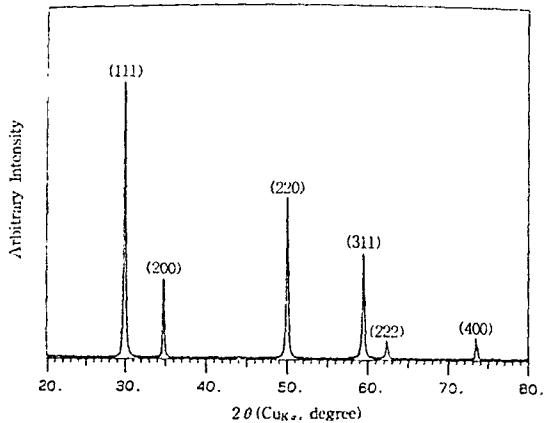
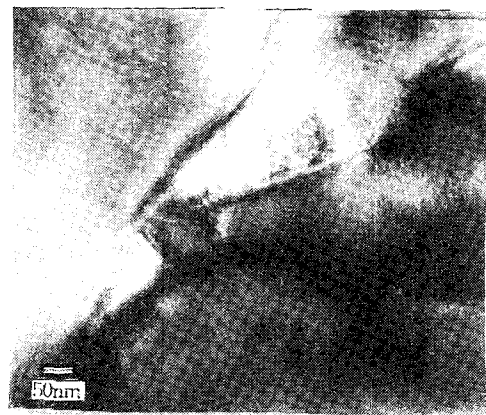


그림 3. 1600°C에서 소결된 5G5YZ의 X-선 회절 분석도.

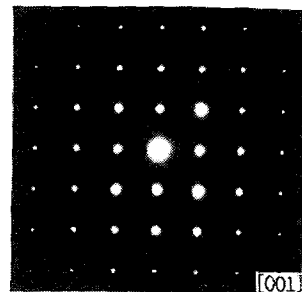
Fig. 3. XRD pattern of the 5G5YZ sintered at 1600°C.

그림 4는 전기전도 특성에 큰 영향을 미치는 입계의 미세구조와 2차상의 유무를 관찰하기 위한 TEM 분석 결과이다. 그림 4(a)는 12h 동안 소결된

5G5YZ 시편의 입계 주위의 사진으로 결정립과 결정립 간의 뚜렷이 구분되는 계면은 보이나 이 계면에 제2상이나 액상 등의 형성은 볼 수 없다. 이는 그림 4(b)의 다중입계간 접합부(multiple grain boundary junction)에 대한 STEM에 의한 제한영역 회절반점(selected area diffraction)의 입방정상으로 분석된 결과가 잘 뒷받침한다. 또 그림 3의 XRD 결과에서와 마찬가지로 XRD 분석의 한계 내에서 입방정상으로 분석된 결과와도 일치한다.



(a)



(b)

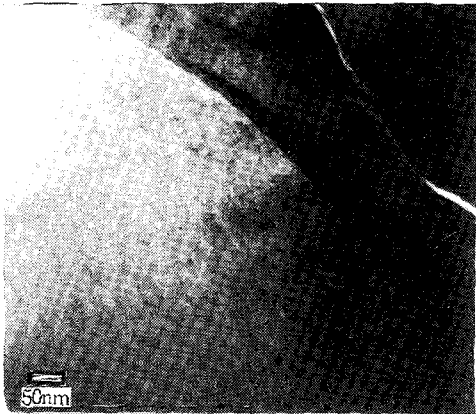
그림 4. 5G5YZ의 입계간 영역의 투과전자현미경 사진과 제한 영역 회절도.

Fig. 4. TEM micrograph and selected area diffraction pattern of 5G5YZ.

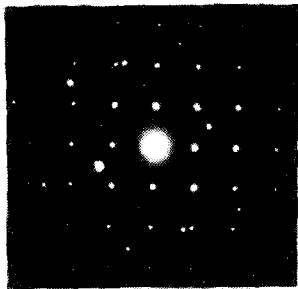
(a)bright field image and (b)selected area diffraction pattern of multiple grain boundary junction.

그림 5는 또 다른 한 부분에 대한 분석의 결과로써 그림 5(a)는 입계부분에 미세 균열(micro crack)을 보여주는 TEM 영상이고 그림 5(b)는 이에 대한 제한 영역 회절도이다. 이는 그림 4(b)와 같은 입방

정상 회절점에 단사정상으로 분석된 회절점이 겹쳐 나타나는 것으로 보아 국부적으로 단사정상의 microdomain이 형성되었으며 이의 상전이에 의하여 균열이 생성되었으리라 판단된다.



(a)



(b)

그림 5. 5G5YZ의 균열 영역의 투과전자현미경 사진과 제한 영역 회절도.

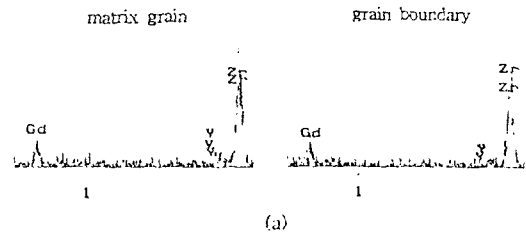
Fig. 5. TEM micrograph and selected area diffraction pattern of 5G5YZ. (a)bright field image and (b)selected area diffraction pattern of near crack.

그림 6은 그림 4와 그림 5에서의 결정립과 입계 그리고 미세균열 부분에 대한 EDX분석의 결과이다. 각 부분 별로 성분에 있어서 큰 편차는 보이지 않으나 crack 주변에서의 Y_2O_3 의 함량이 상대적으로 낮은 점이 특이하다. 그리고 표 2에 제시한 비표준시료분석(standardless analysis)에 의한 이들의 성분비를 보면 전체 조사 대상 영역에서 Y_2O_3 의 함량이 낮게 나타나는데 이는 성분비의 산정에 사용한 비표준시료분석의 오차 때문으로 생각된다.

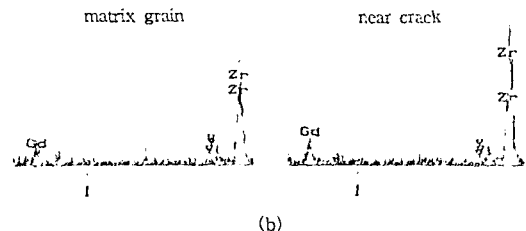
표 2. 1600℃에서 12시간 소결한 5G5YZ 시편의 STEM/EDX 분석

Table 2. STEM/EDX Analysis of 5G5YZ sintered at 1600℃ for 12hrs

Selected area	Part	Element(at%)		
		Zr(Kα)	Y(Kα)	Gd(Kα)
multiple grain boundary junction	matrix grain	83.40	6.91	9.69
	grain boundary	83.34	5.30	11.36
near crack	matrix grain	83.33	6.95	9.72
	near crack	84.72	5.13	10.15



(a)



(b)

그림 6. 다중 입계간과 균열 영역의 EDX분석.

Fig. 6. Energy dispersive X-ray analysis of (a)multiple grain boundary junction and (b)near crack by STEM.

3-2 복소 임피던스분석

전기전도에 기여하는 각 구성 요소에 따른 기여도가 서로 다를 수 있는데 이들로부터 격자전도도 (lattice conductivity)를 분리하기 위하여 교류 복소 임피던스 분석(AC complex impedance analysis)이 일반적으로 사용된다²¹⁾²²⁾.

그림 7은 해당 시간 동안 1600℃에서 소결된 5G5YZ 시편에 대한 복소 임피던스를 400℃에서 측정 한 결과이다. 모든 시편에서 입계와 결정립에 의존하는 명확히 분리된 반원을 볼 수 있다. 각각의 호로부터 R, C 그리고 depression angle인 α 를 구

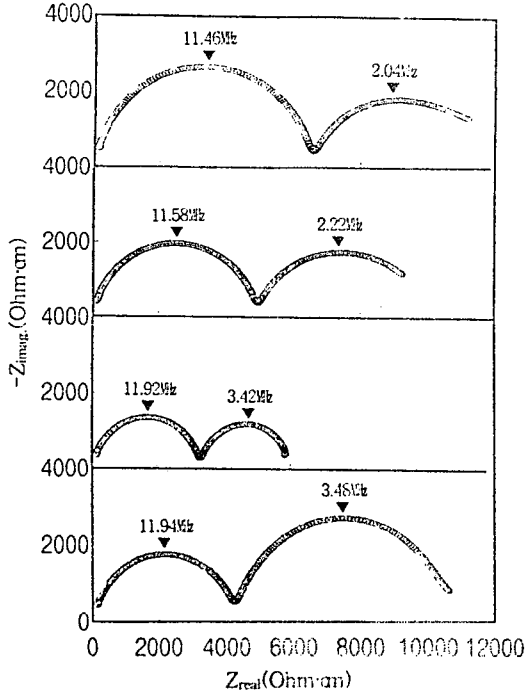


그림 7. 400°C에서 측정된 5G5YZ의 복소 임피던스 분석도.

Fig. 7. Complex impedance plots of 5G5YZ measured at 400°C.

표 3. 임피던스 도표로부터 구한 격자와 입계의 부각 α 와 캐패시턴스 C

Table 3. Depression angle α and capacitance C for lattice and grain boundary obtained from impedance plots.

sintering time	lattice		grain boundary	
	$\alpha_l(deg)$	$C_l(pF)$	$\alpha_{gb}(deg)$	$C_{gb}(pF)$
0h	2	3.21	5	6.98
1h	7	4.21	7	0.15
5h	0	2.81	5	0.14
12h	0	2.11	11	0.15

하여 표 3에 보였다. 가장 이상적인 반원 (depression angle $\alpha=0$)을 보이는 호는 소결시간이 비교적 긴 5h과 12h의 결정립에 의한 호들이다. 이와 함께 결정립의 특성에 기인한 유전률 C_l 도 1h의 것이 가장 높은 값을 보였으며 그 이상의 소결시간의 시료에서는 감소하는 경향을 보였다. 즉 결정상

과 유전율과의 관계를 고려해 보면 5G5YZ는 160 0°C에서 5시간 이상 소결이 되어야 입자 결정상의 안정성이 높아짐을 의미한다. 그러나 입계의 유전률 C_{gb} 는 0시간 소결 시편의 6.98pF에 비하여 12시간의 경우에 0.15pF로 크게 낮은 값을 보였다.

Gerhardt 등²³⁾에 따르면 입계저항은 $R_{gb}=R_{12}-R_{23}$ 으로 표현되며 각 저항 R 은 다음 관계식에 의해 전도도로 환산된다. 여기에서 R_{12} 와 R_{23} 은 임피던스 도표에서 반원들과 실수축과의 교점을 고주파수 영역으로부터 교점 1, 2, 3으로 표기하면 이 교점 사이가 저항 R 이다.)

$$\sigma = t/SR \quad (t: \text{시편의 두께}, S: \text{전극 면적}) \quad (1)$$

R_{23} 이 다음 관계식을 통하여 R_{gb} 로 전환되나 단지 겉보기 입계전도도이다.

$$\sigma_{gb} = t/SR_{gb} \quad (2)$$

따라서 입계층의 참 전도도를 $\bar{\sigma}_{gb}$ 라 하면 다음으로 정의될 수 있다.

$$\bar{\sigma}_{gb} = (d/L) \sigma_{gb} = dt/LSR_{gb} \quad (3)$$

여기서 d 는 입계층의 두께이고 L 은 평균 입자 크기이다. 그래서 두 호로부터 얻어진 C_l 과 C_{gb} 의 비는 다음 식으로 주어진다.

$$\frac{C_l}{C_{gb}} = \frac{\epsilon_l}{\epsilon_{gb}} \frac{d}{L} \quad (4)$$

ϵ_l 과 ϵ_{gb} 는 각각 격자와 입계재료의 유전 상수이며 $\epsilon_l/\epsilon_{gb} \approx 1$ 이라고 가정하면 $C_l/C_{gb} \approx d/L$ 이 되며 σ_{gb} 를 $\bar{\sigma}_{gb}$ 로 변환시 요구된다. 이로부터 계산된 입계층의 두께는 절대치가 아니므로 0h 시편의 입계층의 두께를 기준으로하여 서로의 비(xh 입계층의 두께/0h 입계층 두께)로 표현을 하면 1h의 것은 0.88, 5h는 1.11, 12h는 1.29의 값을 보이는데 1h 소결한 시편의 입계층의 두께가 가장 작으며 소결시간의 증가에 따라 결정립의 성장과 함께 입계층의 두께도 증가하여 입계전도도의 저하가 발생하게 된다고 판단되는데 이는 소결 시간에 따른 입계의 전도도 변화와 잘 일치한다. 소결 시간에 따라 1h 이상의 경우에 입계층의 두께가 증가하기도 하지만 결정립의 성장 또한 계속되어 상대적으로 입계의 분율이 감소하여 입계의 전기전도도가 저하하게 된다고 생각된다. 따라서 5G5YZ 조성의 입계 소결 시간은 1h임을 알 수 있다.

각 측정온도에서의 결정립의 저항성분 R_l 과 입계의 저항성분 R_{gb} 은 모두 impedance plot(임피던스 도표)에서 실수축과의 교점에서 얻었으며 전도도 σ 로 변환하였다. 이로부터 그림 8에 소결시간에 따른 전체전도도(σ_l)와 입계(σ_{gb}) 그리고 결정립의 전도도(σ_l)를 제시하였다. 전도도는 기공률에 크게 의존

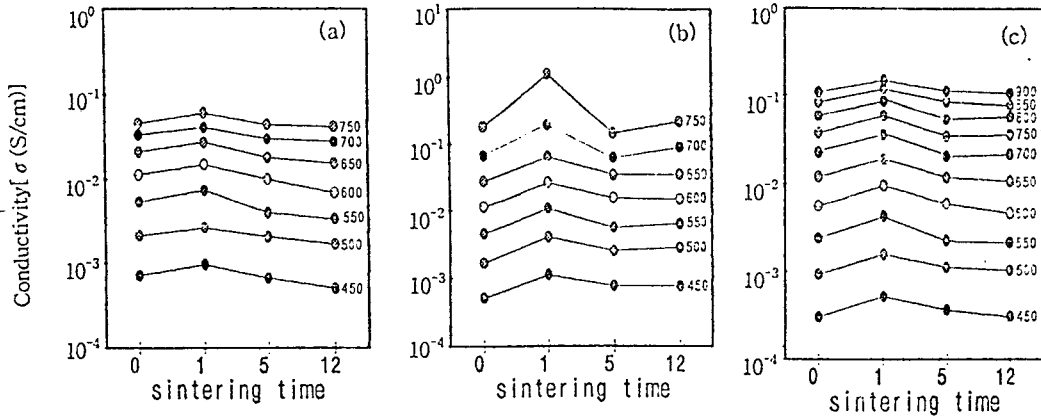


그림 8. 소결 시간에 따른 5G5YZ의 입자, 입계와 전체 전도도의 변화.

Fig. 8. Variation of (a)grain, (b)grain boundary and (c)total conductivity of 5G5YZ sintered for various sintering time.

하므로 각 시편의 상대밀도(0h: 86.7%, 1h: 87.5%, 5h: 89.0%, 12h:89.97%) 만큼의 보정을 해주었다²⁴⁾. 앞의 복소 임피던스 도표(complex impedance plot)에서 예상하였던 바와는 달리 결정립의 전기전도도는 소결시간에 따라 변화가 없으나 입계의 전도도는 온도가 올라갈수록 1h 시편의 것이 가장 높은 값을 보였다. 일반적으로 세라믹스 전해질의 경우 결정립(matrix grain)의 전기적 특성은 결정 크기의 변화에 큰 영향을 받지않는다. 이는 Reiss 등²⁵⁾에 의한 “이온 전도도와 밀도” 그리고 Ioffe 등²⁶⁾의 “pore-free ceramics의 이온전도도”에서의 결과와 잘 일치한다. 그러나 입계의 특성이 흥미롭다.

그림 9는 5G5YZ의 소결시간의 변화에 따른 전체 전기전도도(total conductivity)를 Arrhenius plot으로 나타냈다. 1/T(절대온도) 대 전체전도도에 온도를 곱한 $\sigma_i T$ 의 도표가 모두 직선형을 보임으로서 측정온도 범위에서 이온전도형임을 알 수 있으며, 이 직선의 기울기로부터 구한 1h의 전도 활성화에너지는 1.01eV였고 1h 미만과 초과 시편들의 경우에도 동일한 값을 보였다. 이 직선을 외삽하여 구한 1000°C에서의 전기전도도는 1h의 것이 가장 높은 0.0197S/cm를, 그리고 그 외의 것들은 0.0165 ± 0.0003 S/cm의 비슷한 값을 보였다. 이는 소결 시간의 증가에 의한 결정립의 크기가 전기 전도도에 미치는 영향이 직선적인 관계가 아님을 알 수 있으며 입계의 거동에 더 크게 관계함을 보여준다.

산소 이온 전도체의 경우에 전기 전도도의 주요 변수인 결정립 내의 산소 빈자리(oxygen vacancy)

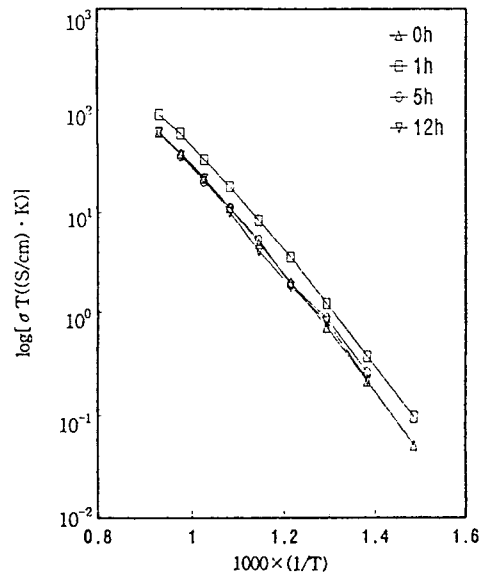


그림 9. 소결 시간에 따른 5G5YZ의 전체 전도도의 Arrhenius plot.

Fig. 9. Arrhenius plot of total conductivity of 5G5YZ sintered for various sintering time.

의 농도가 소결 시간의 변화에 무관하다면, 5G5YZ의 전기 전도도에 미치는 미세구조(morphology)의 영향은 고온에서의 결정의 재정렬(reorganization)²⁷⁾과 첨가 양이온(dopant cation)/산소 빈자리 간의 화합물(complex)의 형성²⁸⁾ 등의 가능성을 배제하면 소결 시간에 따른 결정립 성장과 입계층 두께의 증

가와 함께 입계 분율의 감소에 따른 입계의 효과임을 알 수 있다.

4. 결 론

5mol%Gd₂O₃-5mol%Y₂O₃-ZrO₂계의 1600℃에서 소결시간(0~12h)에 따른 미세구조와 전기전도도의 변화에 대한 이상의 실험 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

5G5YZ 소결체의 미세구조에 있어서 입계부근에 미세한 crack이 발견되었으며 소결시간의 변화에 따라 결정립의 전기전도도는 변화가 거의 없으나 입계의 전도도는 1h의 것이 가장 높았으며 전체전도도의 온도 의존성은 직선관계를 보였다. 이 전체 전기전도도의 활성화 에너지는 1.01eV였고 1000℃의 전기전도도는 1h 소결한 시편의 경우가 가장 높은 0.0197S/cm를 보였으나 소결시간의 증가에 의한 결정의 크기가 전기전도도에 미치는 영향이 선형관계가 아님을 보여주었다. 1h 소결한 시편의 입계 층의 두께가 가장 작았으며 더 이상의 소결 시간 증가에 따라 결정립의 성장과 함께 입계 층의 두께도 증가하였으며 입계의 전기 전도도가 저하하였다. 따라서 5G5YZ 조성의 입계 소결 시간은 1h임을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 '97년도 조선대학교 교내연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. B.C.H. Steele, "Mass Transport in Materials Incorporated in Electrochemical Energy Conversion Systems", *Solid State Ionics*, 12, pp. 391-406, 1984.
2. J.W. Stevenson, T.R. Armstrong, L.R. Pederson, and W.J. Weber, in *Proceedings of the Fifth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, S.C. Singhal and H. Iwahara, Editors, pp.1031, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1997.
3. D.Y. Wang, D.S. Park, J. Griffith, and A.S. Nowick, "Oxygen-Ion Conductivity and Defect Interactions in Yttria-Doped Ceria", *Solid State Ionics*, 2, pp. 95-105, 1981.
4. R. Gerhardt-Anderson and A.S. Nowick, "Ionic Conductivity of CeO₂ with Trivalent Dopants of Different Ionic Radii", *Solid State Ionics*, 5, pp. 547-50, 1981.
5. D.Y. Wang and A.S. Nowick, "The Grain-Boundary Effect in Doped Ceria Solid Electrolytes", *J. Solid State Chem.*, 35, pp. 325-33, 1980.
6. J.E. Bauerle, "Study of Solid Electrolyte Polarization by a Complex Admittance Method", *J. Phys. Chem. Solids*, 30, pp. 2657-69, 1969.
7. N.M. Beekmans and L. Heyne, "Correlation between Impedance, Microstructure and Composition of CSZ", *Electrochim. Acta*, 21, pp. 303-10, 1976.
8. E. Schouler, G. Giroud, and M. Kleitz, "Application of Complex Admittance Analysis to Electrochemistry of Solids according to Bauerle"(in Fr.), *J. Chim. Phys.*, 70, pp. 1309-16, 1978.
9. R.W. Powers and S.P. Mitoff; pp.123-44 in *Solid Electrolytes*. Edited by P. Hagenmuller and W.Van Gool. Academic Press, New York, 1978.
10. *Advances in Ceramics*, Vol. 1, Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics. Edited by L.M. Levinson. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1981.
11. P.G. Bruce and A.R. West, "The A-C Conductivity of Polycrystalline LISICON Li_{2+2x}Zn_{1-x}GeO₄, and a Model for Intergranular Constriction Resistances", *J. Electrochem. Soc.*, 130, pp.662-69, 1983.
12. J.E. Bauerle, "Study of Solid Electrolyte Polarization by a Complex Admittance Method", *J. Phys. Chem. Solids*, 30, pp. 2657-69, 1969.
13. D.Y. Wang and A.S. Nowick, "A Grain Boundary Type Maxwell-Wagner Peak in the Thermally Stimulated Depolarization of Doped Ceria Ceramics," *Phys. Status Solidi A*, 73, pp. 165-72, 1982.
14. Badwal, S.P.S., "The Microstructure and Properties of Ceramics". 1.The development of ceramic microstructure and morden methods

- of investigation. *J. Chin. Ceram. Soc.*, 9, pp. 64-79, 1981.
15. Etsell, T.H. & Flengas, S.N., "The Electrical Properties of Solid Oxide Electrolyte". *Chem. Rev.*, 70, pp. 339-76, 1970.
 16. Badwal, S.P.S. & Hughes, A.E., "The effects of sintering atmosphere on impurity phase formation and grain boundary resistivity in Y_2O_3 -fully stabilized ZrO_2 ", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 10, pp.115-22, 1992.
 17. MSBTEK, "Electrical behaviour of thin ZrO_2 films containing some ceramic oxides." *Materials Science and Engineering. B, Solid-State Materials for Advanced Technology.* 81(1), pp.90-95, 1996.
 18. K. Huang, M. Feng, and J.B. Goodenough, " Bi_2O_3 - Y_2O_3 - CeO_2 Solid Solution Oxide-ion Electrolyte", *Solid State Ionics*, Vol. 89, pp. 17-24, 1996.
 19. T. Uehara, K. Koto, S. Emura, and F. Kanamaru, "EXAFS Study of the Fluorite and Pyrochlore Compounds in the System ZrO_2 - Gd_2O_3 ", *Solid State Ionics*, 23[4], pp. 331-37, 1987.
 20. B.W. Veal, A.G. McKale, A.P. Paulikas, S.J. Rothman, and L.J. Nowicki, "EXAFS Study of Yttria Stabilized Cubic Zirconia", *Physica B(Amsterdam)*, 150[1-2], pp. 234-40, 1988.
 21. J.M. Hodge, M.D. Ingram, and A.R. West, "Impedance and Modulus Spectroscopy of Polycrystalline Solid Electrolytes", *J. Electroanal. Chem.*, 74, pp. 125-43, 1976.
 22. Kleitz, M., Bernard, H., Fernandez, E. & Schouler, E., Impedance spectroscopy and electrical resistance measurements on stabilized zirconia. In *Advances in Ceramics, Vol.3, Science and Technology of Zirconia I*, ed. A.H.Heuer & L.W.Hobbs, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1981, pp.310-36.
 23. R. Gerhardt and A.S. Nowick, "Grain-Boundary Effect in Ceria Doped with Trivalent Cations: I. Electrical Measurements", *J. Am. Ceram. Soc.*, 69[9], pp. 641-46, 1986.
 24. D.Y. Wang and A.S. Nowick, "The grain boundary effect in doped ceria solid electrolytes", *J. Solid State Chem.*, 35, pp. 325-33, 1980.
 25. I. Reiss, D. Braunshtein, and D.S. Tannhauser, "Density and ionic conductivity of sintered $(CeO_2)_{0.82}(GdO_{1.5})_{0.18}$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, 64[8], pp. 479-85, 1981.
 26. A.I. Ioffe, N.V. Inozemtsev, A.S. Lipilin, M.V. Perfilov, and S.V. Karpachov, "Effect of the grain size on the conductivity of high purity pore-free ceramics", *Phys. Status Solidi A*, 30, pp. 87-95, 1975.
 27. F.K. Moghadam and D.A. Stevenson, "Influence of annealing on the electrical conductivity of polycrystalline ZrO_2 +8wt% Y_2O_3 ", *J. Am. Ceram. Soc.*, 65, pp. 213, 1985.
 28. N.Q. Minh and T. Takahashi, "Science and technology of ceramic fuel cell", *Elsevier science B. V.*, Netherland, pp. 80-83, 1995.