

Gd-doped Ceria의 산소이온 확산에 대한 분자동력학법 연구

김희승 · 강은태[†]

경상대학교 세라믹공학과 생산기술연구소
(2001년 2월 15일 접수; 2001년 5월 30일 승인)

Molecular Dynamics Study on Oxygen Ions Diffusion of Gd-doped Ceria

Hee-Seung Kim and Eun-Tae Kang[†]

Research Institute of Industrial Technology, Department of Ceramic Engineering,
Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea
(Received February 15, 2001; Accepted May 30, 2001)

초 록

Doped ceria의 전기전도도는 도핑 원소의 종류와 양에 큰 의존성을 가지고 특정 조성에서 최대 전도도 값을 가지며 높은 dopant 농도에서는 전기전도도는 감소한다. 이런 현상은 dopant와 산소 빈자리 사이의 회합 형성과 관련이 있다고 알려져 있다. 그러나 Gd 이온이 도핑된 ceria의 경우 주된 회합종이 $(2\text{Gd}'_{\text{Ce}}\text{V}_{\text{O}})$ 인지 $(\text{Gd}'_{\text{Ce}}\text{V}_{\text{O}})$ 인지는 명확하게 알려져 있지 않다. 본 연구에서는 회합분포가 전기전도도에 미치는 영향을 연구하기 위해 결합의 회합종과 분포가 다른 3가지 경우에 대해서 시뮬레이션을 행하였다. 분자동력학법을 이용하여 다양한 온도와 다른 회합분포의 경우에 대해 산소 확산계수가 계산되어졌으며, 계산된 산소 확산계수는 실험적으로 결정된 bulk 전도도로부터 얻어진 산소 확산계수와 비교 되어졌다. 그 결과 $(2\text{Gd}'_{\text{Ce}}\text{V}_{\text{O}})$ 와 $(\text{Gd}'_{\text{Ce}}\text{V}_{\text{O}})$ 회합이 공존하며 이들이 통계학적으로 이항 분포를 가지는 경우가 실험적으로 보고된 값과 가장 일치하는 결과를 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

The electrical conductivity for doped ceria is greatly dependent on the kind and quantity of doping elements. The conductivity reaches maximum value at some composition and decreases at higher dopant concentration. This phenomenon was reported to be related with the formation of association between dopants and oxygen vacancies. But the type of main association is uncertain either $(2\text{Gd}'_{\text{Ce}}\text{V}_{\text{O}})$ or $(\text{Gd}'_{\text{Ce}}\text{V}_{\text{O}})$ on Gd-doped ceria. The oxygen diffusion coefficient was computed for three cases of different association distributions and at various temperatures by using molecular dynamic simulation. The calculated oxygen diffusion coefficients for three kinds of association distribution were compared with oxygen diffusion coefficient obtained from the experimentally determined bulk conductivity. When association distribution had a binomial distribution, the composition dependency of the oxygen diffusion coefficient was found to agree qualitatively with experimentally obtained one.

Key words : Gd-doped ceria, Molecular dynamic simulation, Oxygen ion diffusion

1. 서 론

양호한 산소이온전도체는 고체연료전지용 전해질이나 산소센서로서 응용이 가능하다. 산소이온전도체는 산소 빈자리에 의한 확산기구로 전도가 되므로, 도펀트(첨가물)에 의한 산소 빈자리 생성이 용이한 산화물이 주된 물질이다.^{1,4)}

그 중 yttria-stabilized zirconia가 가장 널리 연구되었지만 전기전도도가 낮아 작동온도(1273 K)가 높아야 하며, 전해질의 두께를 얇게 함으로서 생기는 파괴의 위험성을 가지고 있다. 전해질의 작동온도를 낮추면 고온에서 연결자와 전극 재료에서의 부식이나 전해질과 전극재료와의 반응에 의한

열화현상을 줄이거나 제거할 수 있는 장점이 있으며, 가격면에서도 비용을 절감 할 수 있다. 이런 점에서 저온형 산화물 연료전지의 고체전해질로써 ceria계가 각광을 받고 있다.^{5,6)}

도핑된 ceria는 전기전도도의 조성의존성을 가지고 있으며 어떤 조성에서 최대의 전도도를 나타내지만 그 이상의 도펀트 농도에서 전기전도도는 감소한다고 알려져 있다.^{4,7)} 이 현상은 많은 연구자들에 의해 연구되어 Gd-doped ceria에서 Ce^{4+} 위치에 들어간 Gd^{3+} 와 산소 빈자리와의 $(2\text{Gd}'_{\text{Ce}}\text{V}_{\text{O}})$ 나 $(\text{Gd}'_{\text{Ce}}\text{V}_{\text{O}})$ 와 같은 회합종의 형성과 관련되어 있다고 보고 되었다.^{4,5,7)} 그러나 이 두 종류의 회합종 중 어떤 회합종이 주를 이루고 있고, 어떤 분포를 하고 있는지는 아직 명확하게 밝혀지지 않고 있다.^{1,4,5,7)}

본 연구에서는 $(2\text{Gd}'_{\text{Ce}}\text{V}_{\text{O}})$ 회합종이 무질서하게 분포된

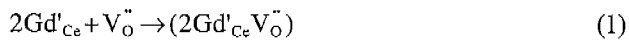
[†]Corresponding author : etkang@nongae.gsnu.ac.kr

경우와 $(Gd'_{Ce}V_{O}^{\bullet\bullet})$ 회합종과 Gd'_{Ce} 가 무질서하게 분포된 경우, 그리고 두가지 회합종이 통계학적으로 이항분포를 하는 경우의 세가지 결함분포 모델을 근간으로 분자동력학 전산 모사를 행하여 Gd-doped ceria에서의 산소 이온의 확산과정과 미시적 구조변화를 계산하고, 이 계산의 결과를 활용하여 도펀트 농도에 따른 점결함 회합종의 종류와 분포를 규명하고자 하였다.

2. 시뮬레이션 방법

2.1. 결함 분포에 대한 모델

모델 1은 형석형 구조를 갖는 CeO_2 단위정의 반에 결함 분포를 나타낸 Fig. 1(a)의 그림에서 보이듯 산소 빈자리와 가장 가까이 이웃 하는 두개의 도펀트 사이의 회합이 일어나는 경우로써, 다음 식(1)과 같다.



이 경우 $(2Gd'_{Ce}V_{O}^{\bullet\bullet})$ 회합종이 구조 내에 무질서하게 분포되어 있는 경우이다.

모델 2는 구조 내에 $(2Gd'_{Ce}V_{O}^{\bullet\bullet})$ 와 $(Gd'_{Ce}V_{O}^{\bullet\bullet})$ 의 회합종이 통계학적으로 이항 분포를 가지는 경우이다. 형석구조에서 산소이온은 4개의 양이온에 의해 사면체를 이루고 있다. 이때 순수한 CeO_2 에 도펀트의 첨가에 의해 이웃한 4개의 양이온에 의해 형성될 수 있는 사면체의 종류는 5종류

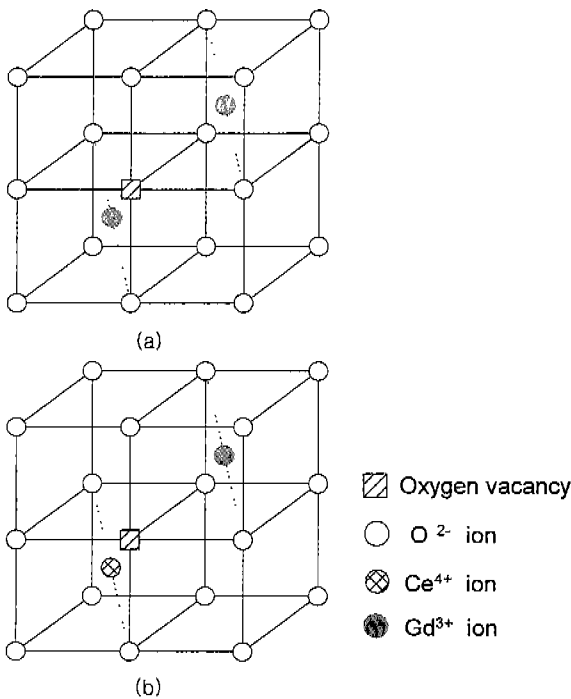


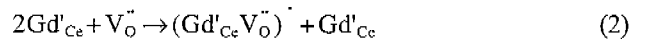
Fig. 1. Defect distribution in a half unit cell of the fluorite structure for (a) Model 1 and (b) Model 3.

Table 1. The Probability of Tetrahedron from Binomial Distribution in $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$

Tetrahedron	Probability
(Ce,Ce,Ce,Ce)	$(1-x)^4$
(Ce,Ce,Ce,Gd)	$4x(1-x)^3$
(Ce,Ce,Gd,Gd)	$6x^2(1-x)^2$
(Ce,Gd,Gd,Gd)	$4x^3(1-x)$
(Gd,Gd,Gd,Gd)	x^4

가 있다. 도핑이온이 통계학적 이항분포를 가질 때 $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ 에 형성될 수 있는 사면체의 확률은 Table 1과 같다.

모델 3은 산소 빈자리와 가장 가까이 이웃 하는 한개의 도펀트 사이의 회합이 일어난 경우로써, Fig. 1(b)와 같은 결함분포를 하고 있으며, 다음 식(2)와 같다.



$(Gd'_{Ce}V_{O}^{\bullet\bullet})$ 회합종과 Gd'_{Ce} 가 구조내에 무질서하게 분포되어 있는 경우이다.

2.2. 시뮬레이션 절차

분자동력학(MD) 시뮬레이션은 Kawamura에 의해 개발된 MXDORTO 코드⁸⁾를 이용하였으며, 이 코드는 무기재료의 bulk 특성의 계산에 있어 매우 유용하게 이용되고 있다. 원자간 운동의 계산을 위해 Verlet 알고리즘을 이용하였으며, 장범위에 걸친 정적기적 상호작용에 대한 계산을 위해 Ewald법을 이용하였다. 온도는 원자간 속도 스케일링법을 이용하여 조절되어졌다.

본 연구에 이용된 포텐셜 모델로는 이온결합에 주로 이용되는 2 body pair 포텐셜인 Buckingham 포텐셜을 이용하였으며, 그 형식은 식(3)과 같다.

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{Z_i Z_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + A_{ij} \exp\left(-\frac{e_{ij}}{r_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (3)$$

식(3)은 제 1항의 쿨롱항, 제 2항의 척력항, 그리고 제 3항의 분산항으로 이루어져 있다. 여기서 r_{ij} 는 i 이온과 j 이온간의 거리이고, A_{ij} , e_{ij} , 그리고 C_{ij} 는 포텐셜상수이다. 이들 상수로는 Grimes⁹⁾가 보고한 값을 사용하였으며 Table 2

Table 2. Potential Parameters for Simulation

Ion pair	A_{ij} [kJ/mol]	e_{ij} [Å]	C_{ij} [$kJ\text{Å}^6/\text{mol}$]
Ce - O	174613.236	0.3549	1968.36458
Gd - O	181953.113	0.3399	1962.57528
O - O	921267.957	0.2192	3087.63072

에 나타내었다.

시뮬레이션에 이용된 기본격자는 500개의 Ce 원자와 1000개의 O 원자로 이루어져 있으며, x값의 변화에 따른 $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ 격자를 구성하기 위해 Ce 원자를 Gd 원자로 치환하고, 산소 빈자리를 생성하였다. 시뮬레이션에 이용된 앙상블로는 일정한 입자수로 등온 등압의 NPT 앙상블을 이용하였으며, time step은 $2fs(2 \times 10^{-15}s)$ 을 주었다. 초기 평형화를 1473 K에서 20000 step 계산하였으며, 그 후 확산에 대한 시뮬레이션 계산을 위해 1473 K에서 80000 step 동안 계산을 수행하였다. 그 후 계는 $-0.1 K/step$ 의 냉각속도로 1273 K까지 냉각되었으며, 그 온도에서 평형화를 5000 step 수행한 후 80000 step 계산하였다. 이런 방식으로 구조와 확산 데이터를 얻기 위해 1073 K, 873 K, 673 K, 473 K, 300 K 순서로 시스템을 냉각, 평형화, 시뮬레이션 계산을 계속 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 격자 상수

$Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ 의 조성변화에 대한 격자상수 변화를 관찰하기 위해 300 K에서 시뮬레이션이 이루어 졌으며, Hong & Virkar,¹⁰⁾ Benvan & Summerville,¹¹⁾ Kudo & Obayashi¹²⁾의 연구자들에 의해 보고된 실험값들과 시뮬레이션을 통해 계산된 값을 Fig. 2에 나타내었다. 연구자들에 따라 약간의 격자상수의 차이가 있으나, 시뮬레이션을 통한 결과가 이들의 보고한 값들 사이에 있으며 결합 분포 모델에 상관 없이 계산된 격자 상수가 실험값과 일치하였다. 또한 결합 분포 모델간에 격자상수를 비교 해 볼 때 거의 같은 변화를 보이며 차이가 보이지 않았다. 따라서 격자상수의 조성의존성으로는 어떤 결합 모델이 양호한지 판단 할 수 없었다.

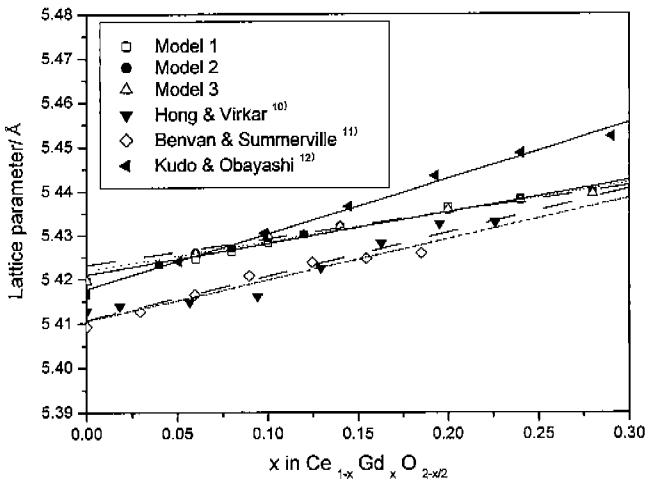


Fig. 2. Calculated and observed lattice parameters of $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ as a function of Gd contents.

3.2. 미시적 구조

모든 이온쌍들의 동경분포함수(Pair Correlation Function, PCF), $G_{ij}(r)$ 은 미세구조를 연구하기 위해 다음의 식(4)를 이용하여 계산되어졌다.

$$G_{ij}(r) = \frac{n_{ij}(r)}{4\pi(N_i N_j / V)r^2 \Delta r} \quad (4)$$

여기서 N_i 와 N_j 는 부피 V 를 가지는 기본셀내에 i 와 j 이

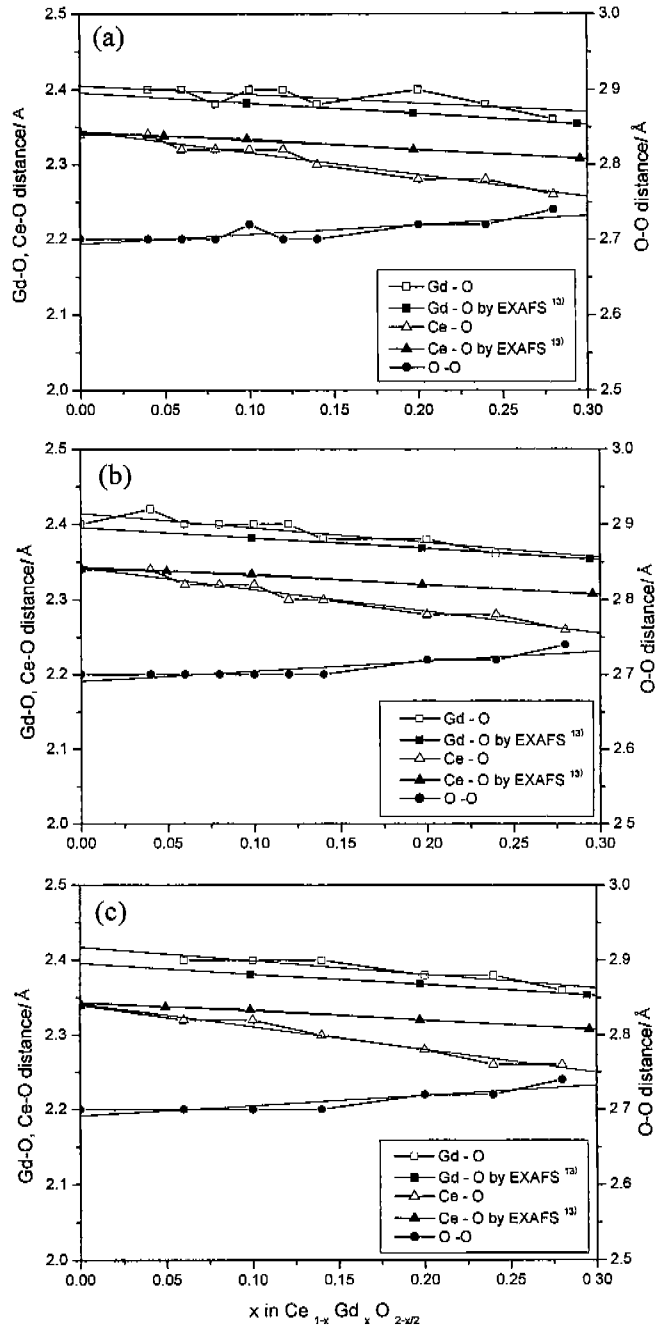


Fig. 3. The nearest neighbor ionic distance as a function of Gd contents for (a) Model 1, (b) Model 2 and (c) Model 3.

온들의 수이고, $n_{ij}(r)$ 는 $r-(\Delta r/2)$ 과 $r+(\Delta r/2)$ 거리사이의 i, j 이온쌍의 수, 그리고 Δr 은 1 pm이다. 각 이온쌍들의 r 과 PCF의 그래프에서 첫번째 피크는 가장 가까운 이온들간의 거리를 나타낸다. $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ 에서 x 의 변화에 따른 함수로서 Ce-O, Gd-O, O-O의 이온간 거리는 Fig. 3에 나타내었다. Ce-O와 Gd-O의 이온간 거리는 x 의 증가에 따라 더욱 더 짧아졌고, 모든 조성에서 Ce-O간의 거리는 Gd-O간의 거리보다 짧았다. Fig. 3에서 Ce-O, O-O간의 최인접 거리에 대한 계산은 Ohashi¹³에 의한 EXAFS data와 잘 일치하였으며, 결합분포 모델간에도 거의 유사한 거동을 보였다. 모든 조성에 걸쳐 Gd-O간의 거리와 비교해서 Ce-O간의 거리가 더 짧은 것은 Gd^{3+} 와 O^{2-} 사이의 쿨롱 상호작용보다 Ce^{4+} 와 O^{2-} 사이의 쿨롱 상호작용력이 더 큰 것에 의한 것으로 생각된다. x 의 증가에 따라 Ce-O, Gd-O의 거리는 감소하는 반면에 O-O의 거리는 증가하였다. 이는 산소 빈자리 생성에 따른 이웃 산소이온의 변위를 그림으로 나타낸 Fig. 4와 같이 산소 이온이 산소 빈자리 쪽으로 변위함으로써 최인접한 O-O간의 거리는 길어지고, 최인접한 양이온(Ce,Gd)-O간의 거리는 짧아진 때문으로 설명할 수 있다. 이로부터 x 의 증가에 따라 Gd-doped ceria의 격자가 변형됨을 알 수 있었다.

Fig. 5에서는 O-O간의 PCF 피크가 x 의 증가에 따라 PCF의 값이 감소하고 피크의 폭이 증가하는 양상을 보여주고 있다. 이는 산소자리의 분포가 널리 퍼져 있음을 의미하고, 도펀트 첨가량이 증가함에 따라 산소의 불규칙성이 심화됨을 의미한다. Gd-O, Ce-O간의 PCF를 Fig. 6에서 살펴보면, Gd-O의 PCF 피크가 Ce-O의 경우보다 완만하게 넓게 퍼져 있는 것을 관찰 할 수 있었고, 이는 Gd를 배위하

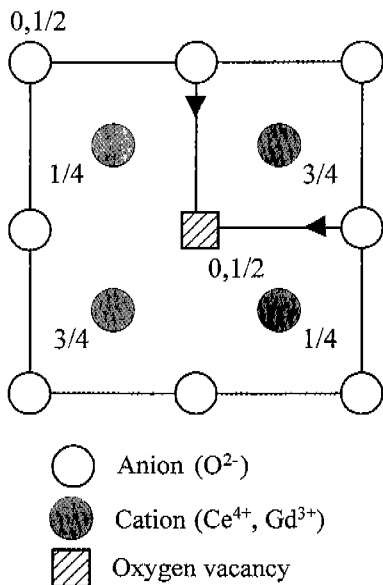


Fig. 4. Displacement of oxygen ions of doped ceria at (001) plane.

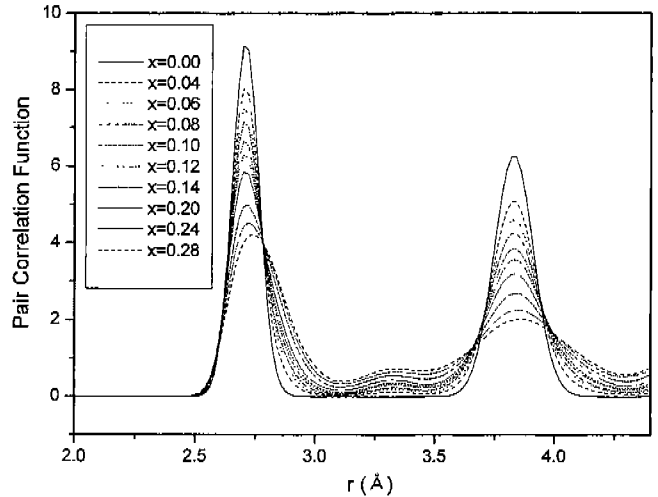


Fig. 5. Pair correlation functions of O-O for various Gd contents on Model 2.

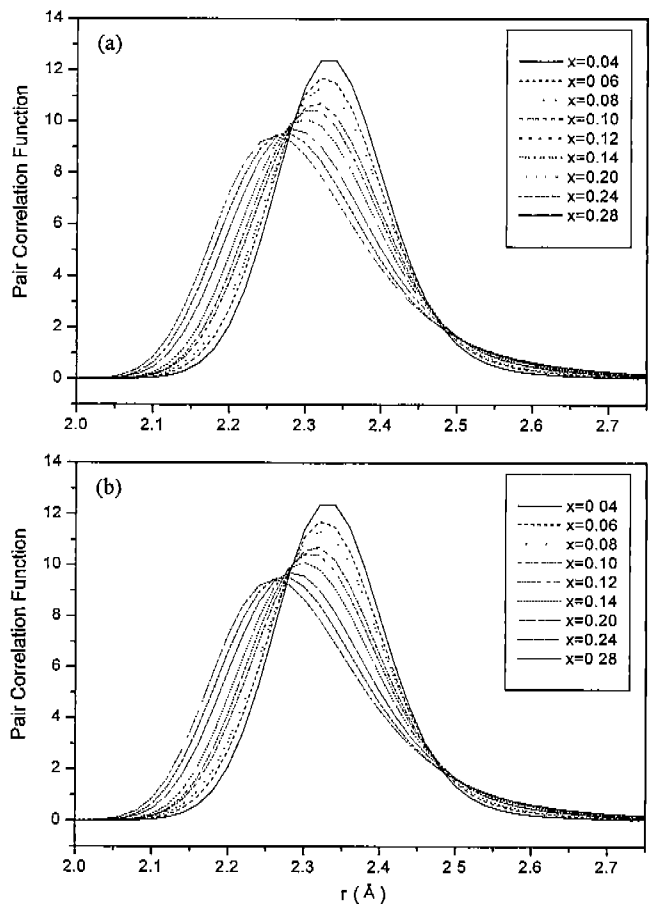


Fig. 6. Pair correlation functions of (a) Ce-O and (b) Gd-O for various Gd contents on Model 2.

는 산소이온이 Ce를 배위하는 산소이온 보다 더 불규칙하게 배열되어 있음을 나타낸다.

x 변화에 따라 산소에 의한 양이온(Ce, Gd)의 배위수를

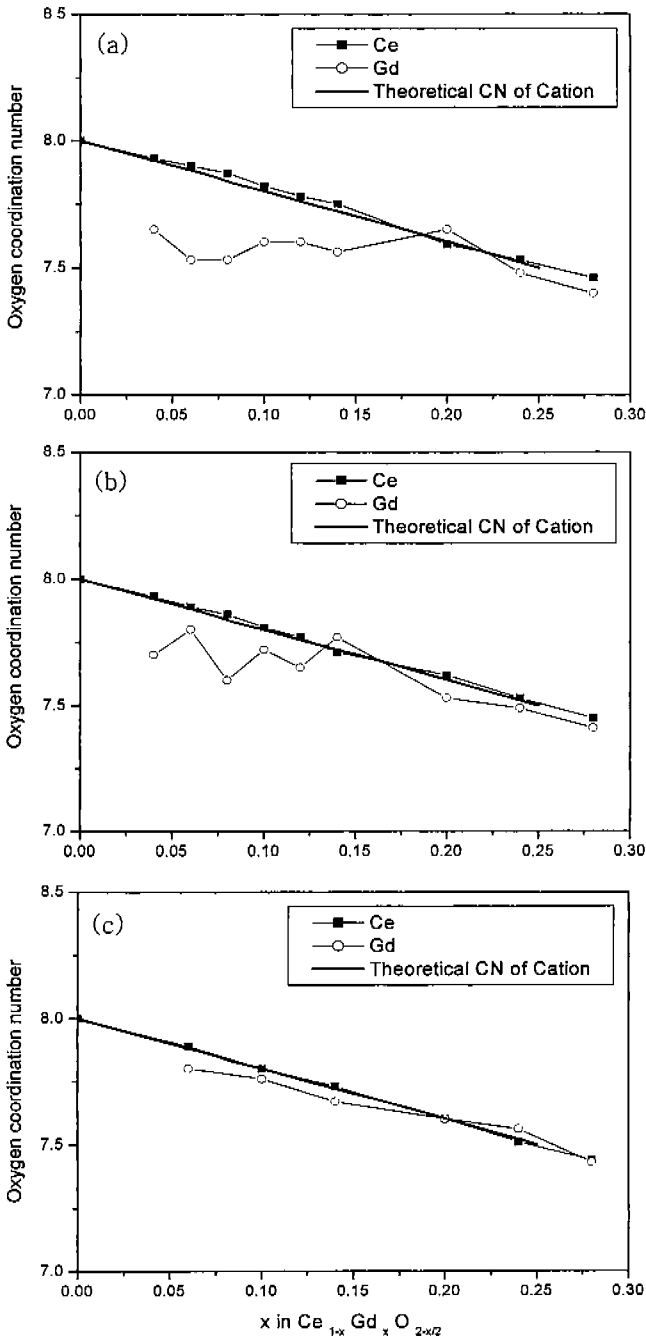


Fig. 7. Oxygen coordination number for Ce and Gd ions as a function of Gd contents in (a) Model 1, (b) Model 2 and (c) Model 3.

Fig. 7에 나타내었으며, 통계학적으로 분포된 산소 빈자리를 갖는 이상적인 형석 구조를 가정하여 이론적으로 계산된 양이온의 배위수와 시뮬레이션의 결과로 나온 양이온의 배위수를 비교하였다. 결합모델에 상관없이 x 변화에 따른 Ce의 배위수는 이론적으로 계산된 양이온 배위수와 거의 같은 거동을 보였으며, Gd의 배위수는 양이온의 이론적 배위수보다 작은 값을 보였다. 이는 산소 빈자리가 Ce⁴⁺ 이온보다는

Gd³⁺ 이온에 이웃하여 생성되어 있음을 강하게 시사하고 있다. 하전입자간의 정전기적인 인력은 거리의 제곱에 역비례하므로 산소 빈자리와 이온간의 정전기적인 인력은 Ce⁴⁺ 이온쪽보다는 가까이에 있는 Gd³⁺ 이온간에 강하게 작용할 것이다. 이로부터 산소 빈자리는 Ce⁴⁺ 이온보다는 Gd³⁺와 회합의 가능성이 높음을 알 수 있었다.

3.3. 확산계수

평균자승변위(Mean Square Displacement, MSD)를 이용하여 이온종들에 대한 확산계수 D는 다음 식(5), 식(6)으로부터 계산 되어졌다.

$$msd(\tau) = \frac{1}{N} \sum \langle [r_i(t+\tau) - r_i(t)]^2 \rangle \tag{5}$$

$$msd(\tau) = 6D\tau + B \tag{6}$$

여기서 N은 이온의 수, τ 는 시간 간격, r_i 는 i번째 이온들의 위치벡터, $\langle \rangle$ 는 모든 시간 t에 대한 평균, 그리고 B는 원자간 진동으로부터의 열인자이다. msd의 τ 에 대한 plot에서 선형구간의 기울기는 6D와 같으므로, 이온종의 확산계수를 구할 수 있다. Ce_{0.88}Gd_{0.12}O_{1.94}에서 모든 이온종에 대해 msd 대 τ 의 그림을 Fig. 8에 나타내었다. 모든 doped ceria에서 산소이온의 msd는 시간과 함께 증가하는 반면에 양이온은 거의 일정하다. 이것은 양이온의 확산계수가 산소와 비교하여 매우 작음을 나타낸다. 양이온의 확산계수가 작은 것은 4개의 양이온에 의해 형성된 사면체가 극부적으로 변형되었지만 형석구조내의 양이온의 초기배열은 변하지 않았음을 의미한다.

Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}의 조성의 경우 Manning등¹⁴⁾에 의해 실험적으로 구해진 산소 이온의 확산계수와 각 결합 모델에 대해 계산된 산소 이온의 확산계수를 Fig. 9에 나타내었다. 모

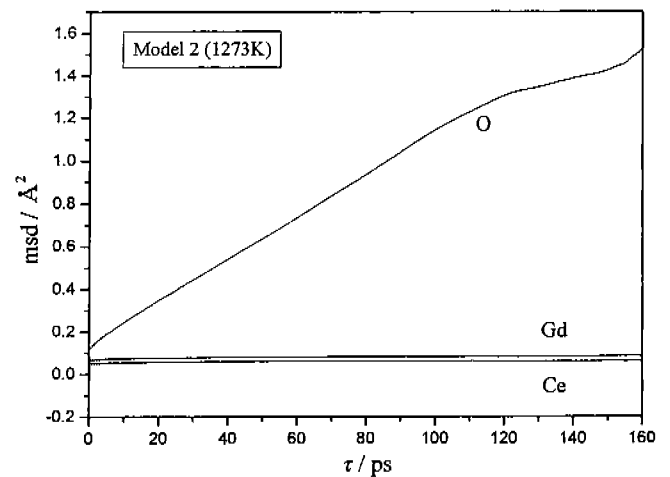


Fig. 8. Mean square displacement of O, Ce, Gd ions in Ce_{0.88}Gd_{0.12}O_{1.94}.

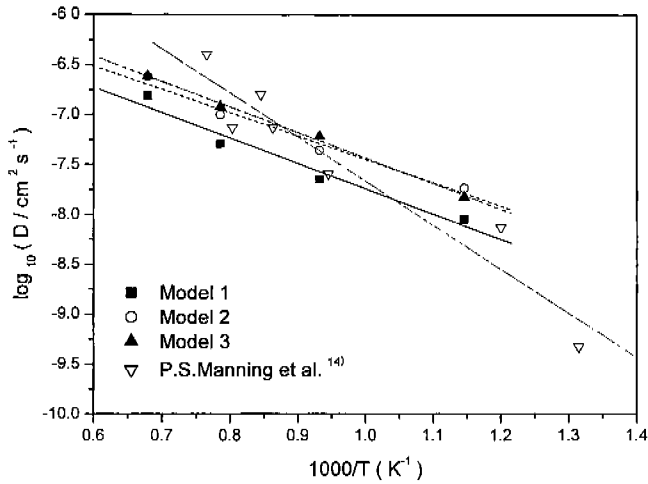


Fig. 9. Arrhenius plot of oxygen diffusion coefficients of $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$.

델 2와 모델 3의 경우는 비슷한 산소 이온 확산계수를 보이며, 모델 1의 경우는 이보다 작은 확산계수를 가졌지만, 세 모델 모두에 대해 실험적으로 보고된 값과 차수 이내에서 일치함을 보였다.

확산계수의 조성의존성을 비교하기 위해 Nernst-Einstein 관계식에 의해 Ralph와 Kilner¹⁵⁾의 bulk 전도도를 산소이온의 확산계수로 변환하였다. 이때 Haven비는 1이라고 가정하였으며, 이는 상대적인 값들을 비교할 적에는 큰 문제가 되지 않는다고 생각된다. 이로부터 얻어진 산소이온의 확산계수와 분자동력학 계산에 의해 ceria의 작동온도에 근접된 873 K 온도에서 구해진 산소이온의 자기확산계수를 회합분포 모델별로 Fig. 10에 나타내었다. Ralph와 Kilner의 bulk 전도도로부터 계산된 산소이온의 확산계수는 13 mole% $GdO_{1.5}$ 의 첨가 시에 가장 높으며, 이 조성을 최대로 하는 비대칭의 조성의존성을 보여주고 있다. 모델 1의 경우는 Fig. 10(a)에서 보이듯 두개의 최대점을 갖는 양상을 가져 사용된 모델 중 Ralph와 Kilner의 결과를 가장 잘 나타내지 못하고 있다. 모델 3의 경우는 넓은 조성범위에 걸쳐 거의 일정한 확산계수를 보이고 있어, gadolinia의 첨가량이 20 mole% $GdO_{1.5}$ 보다 많아져야만 확산계수가 감소하는 경향을 나타내며 13 mole% $GdO_{1.5}$ 보다 첨가량이 적은 경우의 경향은 나타내지도 못하고 있음을 Fig. 10(c)에서 보여주고 있다. 반면에 모델 2는 Fig. 10(b)에서 보이듯 12 mole% $GdO_{1.5}$ 까지는 확산계수가 증가하다가 이보다 첨가량이 증가하면 감소하는 경향을 보이고 있으며, Ralph와 Kilner의 실험결과와 잘 일치하는 조성의존성을 재현하고 있다. 이로부터 결합의 회합분포가 $(2Gd'_{Ce}V_{\dot{O}})$ 나 $(Gd'_{Ce}V_{\dot{O}})$ 가 단독으로 존재하는 모델 1이나 모델 3의 경우보다 이 두 회합종의 분포가 통계학적 이항분포를 따르는 모델 2의 경우가 gadolinia가 도핑된 ceria의 전기전도도의 조성의존성을 잘 설명할 수 있음을 알 수 있었다.

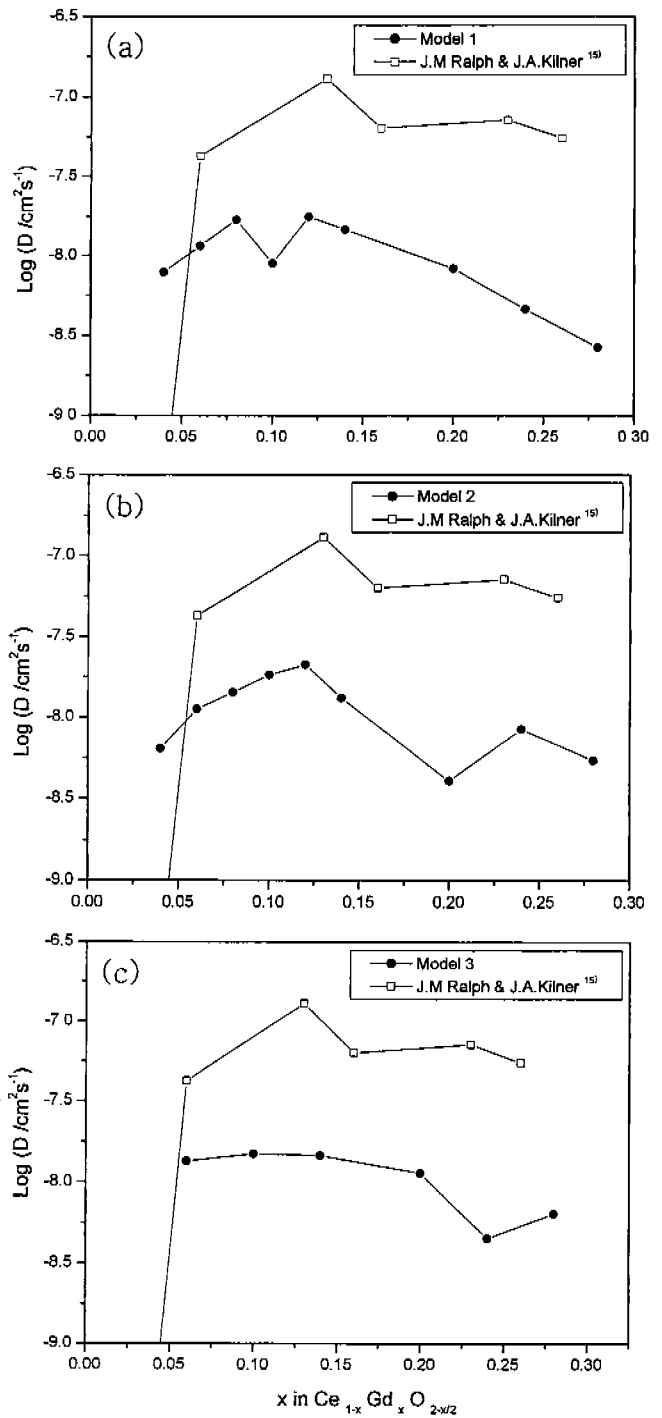


Fig. 10. Oxygen diffusion coefficient as a function of Gd contents in (a) Model 1, (b) Model 2 and (c) Model 3 at the temperature of $T=873$ K.

4. 결 론

저온 연료전지용 고체 전해질인 $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ 의 산소 확산과 미세적인 구조를 분자동력학법을 사용하여 3가지 결합분포 모델하에서 연구하였다. x가 증가함에 따라 산소 빈자리

생성에 따른 이웃 산소이온들의 변위의 결과로 Ce-O, Gd-O의 거리는 감소하는 반면에 O-O의 거리가 증가하여 Gd-doped ceria의 격자가 변형됨을 알 수 있었다. 또한 Gd^{3+} 이온의 배위수는 Ce^{4+} 이온의 배위수보다 작으며, 배위하는 산소이온의 배열도 Gd^{3+} 이온을 배위하는 쪽이 Ce^{4+} 이온을 배위하는 쪽보다 불규칙하게 배열함을 알 수 있었다. 이로부터 산소 빈자리는 양이온층 Gd^{3+} 이온과 회합이 일어날 가능성이 높으며 이의 분포도 무질서하리하고 예측되었다. 계산된 산소이온의 확산계수와 실험적으로 보고된 bulk 전도도로부터 얻어진 확산계수와 비교로부터 ($2Gd'_cV_O^-$)와 ($Gd'_cV_O^-$)의 회합이 공존하며 이들이 통계학적으로 이항 분포를 가지는 경우가 조성 의존성을 잘 재현함을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. M. Mogensen, N. M. Sammes and G. A. Tompsett, "Physical, Chemical and Electrochemical Properties of Pure and Doped Ceria," *Solid State Ionics*, **129**, 63-94 (2000).
2. J. V. Herle, R. Ihringer, N. M. Sammes, G. Tompsett, K. Kendall, K. Yamada, C. Wen, T. Kawada, M. Ihara and J. Mizusaki, "Concept and Technology of SOFC for Electric Vehicles," *Solid State Ionics*, **132**, 333-342 (2000).
3. V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, E. N. Naumovich and F. M. B. Marques, "Research on the Electrochemistry of Oxygen Ion Conductors in the Former Soviet Union : III. HfO_2 - CeO_2 -, and ThO_2 -based Oxides," *J. Solid State Electrochem.*, **4**, 243-266 (2000).
4. H. Inaba and H. Tagawa, "Review: Ceria-based Solid Electrolytes," *Solid State Ionics*, **83**, 1-16 (1996).
5. B. C. H. Steele, "Appraisal of $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$ Electrolytes for IT-SOFC Operation at $500^\circ C$," *Solid State Ionics*, **129**, 95-110 (2000).
6. D. L. Maricle, T. E. Swarr and S. Karavolis, "Enhanced Ceria a Low-temperature SOFC Electrolyte," *Solid State Ionics*, **52**, 173-182 (1992).
7. J. Faber, C. Geoffroy, A. Roux, A. Sylvestre and P. Abelard, "A Systematic Investigation of the DC Electrical Conductivity of Rare-earth Doped Ceria," *Appl. Phys. A*, **49**, 225-232 (1989).
8. K. Kawamura, Japan Chemistry Program Exchange, P029 (1998).
9. L. Minervini, M. O. Zacate and R. W. Grimes, "Defect Cluster Formation in M_2O_3 -doped CeO_2 ," *Solid State Ionics*, **116**, 339-349 (1999).
10. S. J. Hong and A. V. Virkar, "Lattice Parameters and Densities of Rare-earth Oxide Doped Ceria Electrolytes," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(2), 433-439 (1995).
11. D. J. M. Bevan and B. Summerville, Mixed Rare Earth Oxides, in: K. A. Gscheider, Jr., L. Eyring (Eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 3, Non-metallic Compound - I, Elsevier Science Publishers, 401-524 (1979).
12. T. Kudo and H. Obayashi, "Oxygen Ion Conduction of the Fluorite-type $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$," *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology*, **122**(1), 142-147 (1975).
13. T. Ohashi, S. Yamazaki, T. Tokunaga, Y. Arita, T. Matsui, T. Harami and K. Kobayashi, "EXAFS Study of $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$," *Solid State Ionics*, **113-115**, 559-564 (1998).
14. P. S. Manning, J. D. Sirman and J. A. Kilner, "Oxygen Self-diffusion and Surface Exchange Studies of Oxide Electrolytes Having the Fluorite Structure," *Solid State Ionics*, **93**, 125-132 (1997).
15. J. M. Ralph and J. A. Kilner, "Enhancement of The Ionic Conductivity in Ceria Gadolinia Solid Solutions," 2nd European Solid Oxide Fuel Cell Forum V. II, 773-782 (1996).