

CaO 에 의하여 부분 안정화된 ZrO₂의 고온 전기 전도도에 대한 연구

변 수 일
한국 과학원 재료공학과
(1979年 8月 21日 接受)

Investigation of High Temperature Electrical Conductivity of CaO-partially Stabilized ZrO₂

Su-II Pyun

Dept. of Materials Science, Korea Advanced Institute of Science
(Received Aug. 21, 1979)

ABSTRACT

The present work was undertaken: (1) to determine if CaO-partially stabilized ZrO₂ prepared by Hot Petroleum Drying Method would show better ionic conductor as an oxygen sensor in molten metals than that prepared by Oxide Wet Mixing Method and than CaO-fully stabilized ZrO₂, and (2) to understand the nature of conduction mechanism of CaO-partially stabilized ZrO₂ by a comparison of measured electrical conductivity data with theory on defect structure of pure monoclinic ZrO₂ and fully stabilized cubic ZrO₂.

The DC electrical conductivity was measured by 3-probe technique and the AC electrical conductivity by 2-probe technique as a function of temperature in the range 973-1373 K and oxygen partial pressure in the range 10^{-1} - 10^{-25} MPa.

The results of the experiments were as follows:

1. CaO-partially stabilized ZrO₂ prepared by Hot petroleum Drying Method showed at T=1094-1285 K and P_{O₂}= 10^{-7} - 10^{-25} MPa a nearly ionic conduction with 4 times higher conductivity than that prepared by Oxide Wet Mixing Method.
2. High-oxygen pressure conductivity tends toward a P_{O₂}^{+1/5}-P_{O₂}^{-1/6} dependence. An analysis of possible defect structures suggests that CaO-partially stabilized ZrO₂ has an anti-Frenkel defect in which singly or doubly ionized oxygen interstitials and defect electrons predominate at T=1094-1285 K and P_{O₂}= 10^{-1} - 10^{-7} MPa.
3. The activation energy for pure electron hole-conduction and ionic conduction of CaO-partially stabilized ZrO₂ was found to be 130 KJ/mol at T=973-1373 K, P_{O₂}= $2.127 \cdot 10^{-2}$ MPa(air) and 153 KJ/mol at T=1094-1285 K respectively.

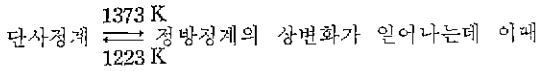
1. 서 론

ZrO₂는 고온에서 산소이온에 의한 전기전도도를 나타내므로 특히 고온 고체 전해질로 사용된다. 1957년 Kiukkola 등은 안정화된 ZrO₂를 이용하여 금속산화물

의 산소 포텐셜을 측정할 이후, 안정화된 ZrO₂는 용강중 산소량 검출기로써, 1960년대에 실험실 규모에서 개발되어 1970년대에 적정 제강공장에서 이용되고 있다. ZrO₂가 산소량 검출기로써 바람직하게 사용되려던 한미경 조적이 치밀하고 열충격에 강하며 또한 넓은

범위의 산소분압에서 이온 전도도가 높고 동시에 산소 이온 수송율(ionic transference number of oxygen) t_{O_2} 이 거의 1 이어야 한다.

ZrO₂는 온도와 산소분압에 따라 n형, p형 전도도 또는 이온전도도를 나타내는 양성반도체(amphoteric semiconductor)이다. 순수한 ZrO₂는 1223-1373 K에서



정방정계가 7% 정도의 물체적 감소를 나타내므로 열 충격에 몹시 약하다. 동시에 단사정계는 1263 K, $P_{O_2} = 10^{-1} - 10^{-23}$ MPa에서 총전기 전도도와 산소 이온수송율이 각각 $10^{-6} - 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 와 0.1-0.2 정도로 낮기 때문에^{2,3)} 고체 전해질로 사용하기에 적합하지 못하다

그래서 순수한 ZrO₂에 2가 또는 3가의 금속산화물(CaO, MgO 또는 Y₂O₃)을 첨가하여 입방정계의 고온체로 안정화 시키면 모든 온도 범위에서 상변화가 일어나지 않아서 열충격에 안정화될 뿐만 아니라 산소이온 공격자가 형성되어 총전기 전도도는 0.85 ZrO₂+0.15 CaO의 조성인 경우 $T=1273 \text{ K}$, $P_{O_2}=10^{-1} - 10^{-23}$ MPa에서 산소분압에 관계없이 일정하며¹⁾ 여러 연구자⁴⁻¹¹⁾에 따라 $4 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 3 \cdot 10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 의 값을 나타내고 있다.

이것은 총전기 전도도가 거의 이온 전도도를 표시하여 전자 전도도가 무시할 수 있을 정도로 거의 총전기 전도도에 기여하고 있지 않음을 의미한다.^{1, 4, 6, 12-14)}

지금까지 안정화된 ZrO₂의 제조는 주로 고상반응법에 의하여 이루어졌으나, 이 방법에 의하면 2273 K 이상의 높은 소결온도를 필요로 할뿐만 아니라, 첨가하는 산화물 분말의 균일한 혼합이 용이하지 못하기 때문에 근래에 주로 습식화학 방법¹⁵⁻¹⁹⁾에 의하여 실험실에서 안정화된 ZrO₂를 제조하고 있다.

고체산화물의 전기 전도도를 측정하는데 2단자법^{6, 19, 20)}, 3단자법^{2, 21-23)}, 4단자법¹⁰⁾이 있다.

2단자 측정법은 간단하여 측정장치의 제작이 쉬우나 시편-전극간의 접촉저항, 시편의 표면전기 전도도, 기체 전기 전도도^{22, 23)} 및 열전차²⁴⁾등의 영향 때문에 정확한 체적 전기 전도도를 결정하기가 곤란하다.

3단자법은 2단자법의 단점 중 시편의 표면 전기 전도도 또는 기체 전기 전도도의 영향을 제거하기 위하여 시도된 측정방법으로써 장치와 전극의 모양이 정교하여 제작이 어려운 단점이 있다. 그러나 시편-전극간의 접촉 저항에 의한 영향은 제거될 수 없다. 4단자법은 2단자 측정법의 단점 중 접촉저항의 영향을 제거할 수 있는 방법으로써 비교적 저항이 낮은 시편

에 이용될 수 있다. 그러나 표면 전기 전도와 기체 전기 전도에 의한 영향은 제거될 수 없다. Strickler 등²⁵⁾은 안정화된 ZrO₂의 고온 전기 전도도를 2단자법과 4단자법에 의하여 측정한 결과 측정치가 '오차 범위내에서 거의 일치함을 보여주었다.

본 연구의 목적은 (1) 석유증발 건조방법에 의하여 제조된 부분 안정화된 ZrO₂가 종래의 고상 반응법에 의하여 제조된 것 보다 용강중의 산소량 전출기로써 유리하게 이용될 수 있는지를 조사하고자 하였으며, 동시에 (2) 지금까지 문헌에 나타난 "순수한 ZrO₂"^{2, 3, 26, 27)}와 "완전 안정화된 ZrO₂"^{1, 6)}의 결합구조-전기적 성질과의 관계에 대한 이론을 이용하여 "부분 안정화된 ZrO₂"의 가능한 전도 기구를 이해하고자 하였다.

직류 3단자법과 교류 2단자법에 의하여 온도 973-1373 K와 산소분압 $10^{-1} - 10^{-26}$ MPa의 범위에서 부분안정화된 ZrO₂의 전기 전도도를 측정하였다. 총전기 전도도 중에서 이온 전도도 (또는 산소이온 수송율)를 결정하기 위하여 부분 안정화된 ZrO₂를 고체전해질로 사용하여 전류없이 기전력을 측정하였다.

2. 실험방법

2.1 시편 제작

ZrO (CH₃COO)₂ (Ventron Co/USA, extra pure)와 Ca(CH₃COO)₂ H₂O (Hayashi pure chemical Co/Japan, extra pure)를 94/6의 mole 비율로 물에 녹인 후 용액 100cc 당 석유 30cc와 계면활성제 Span #80(Atlas Chemie/West Germany) 2-3g을 넣고 잘 저어서 현탁액을 만든다. 이 현탁액을 433-453 K의 석유 욕탕에 방울로 떨어뜨려 수분을 증발 시킨후 과하여 공기중, 1373 K에서 2시간 동안 하소 하였다.

하소한 분말을 직경 25mm의 원통형 금형을 사용하여 170 MPa의 압력으로 성형한 후 공기중, 1873 K에서 4시간 소결하였다.

ZrO₂(Semi-clements Inc./USA)와 CaCO₃ (Hayashi pure chemical Co./Japan)을 mole 비율이 94/6이 되도록 섞은 다음 V-Cone 혼합기를 사용하여 15시간 혼합하고 위와 똑같은 조건에서 하소, 성형, 소결하였다.

소결한 시편의 표면 상태를 좋게하고, 표면의 불순물을 제거하기 위하여 시편을 400, 800, 1000, 1200번 SiC-연마지에 차례로 연마하여 증류수로 간 씻은 다음, 아세톤에 약 10분간 담그어 탈지 시켰다. 전기 전도도 측정에 사용되는 시편을 Fig. 1에서 표시한 파와 같이 백금 paste를 바른 다음 공기중, 1373 K에서 1시간 동안 소결하였다.

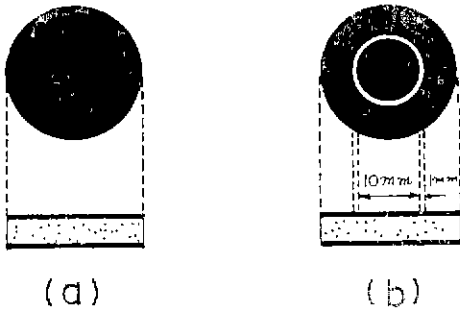


Fig. 1 Specimen electrodes for the AC conductivity using 2-probe method (a) and for the DC conductivity using 3-probe method (b)

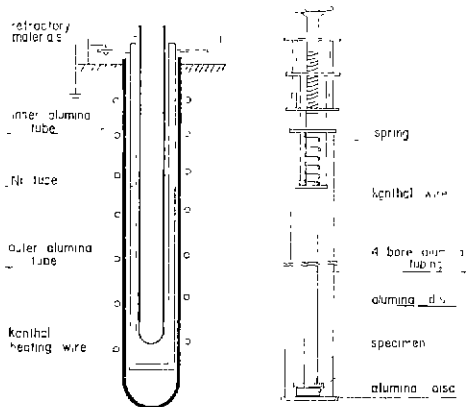


Fig. 2 Schematic diagram of high-temperature electrical conductivity furnace (a) and specimen holder (b)

2.2 기전력 및 전기 전도도 측정

(A) 고온 전기 전도도용 로 및 시편 고정장치

본 연구에서 사용된 로 및 시편 고정장치는 Fig. 2와 같이 제작 하였다.

로의 발열체에 흐르는 전류에 의해 발생하는 전자장을 차폐하기 위하여 skin depth가 얇은 니켈판을 두께 5 mm, 직경 48mmφ, 길이 600mm의 원통형으로 만들어 로에 넣은 후 접지 시켰다. 시편과 백금전극판의 접촉이 잘 되도록 스프링과 kanthal 선을 이용하여 약 100g 중의 힘으로 눌러 주었으며, 백금선과 백금 전극판은 spot welding 하였다.

시편 양단의 알루미늄판은 Buehler 회사 제품 알루미늄 분말을 성형하여 백금선이 통과할 구멍을 뚫은 후 1873 K에서 4시간 소결하여 만든 것이다.

3개의 백금선 중 2선은 Fig. 2의 4-bore alumina tubing의 2개 구멍을 통하여 서로 격리된 상태로 로 외부와 연결 하였으며 나머지 한 선은 분위기 중에 노출된 상태로 외부와 연결하였다.

열전대는 Pt/Pt-10%Rh을 사용 하였으며 4-bore alumina의 나머지 2개 구멍을 통하여 로 외부의 volt-meter와 연결하였다. 로에서 시편의 위치는 온도가 일정한 범위내에 놓이도록 조절하였다.

(B) 분위기 조절 장치

전기 전도도 측정에 사용된 산소분압 범위는 10⁻¹—10⁻⁴MPa와 10⁻¹⁸—10⁻²⁵MPa 사이였다.

전자의 경우에는 유속계를 이용하여 Ar와 O₂기체의 흘러가는 양을 변화시켜 P_{O₂}를 조절하였다 : O₂/Ar 비

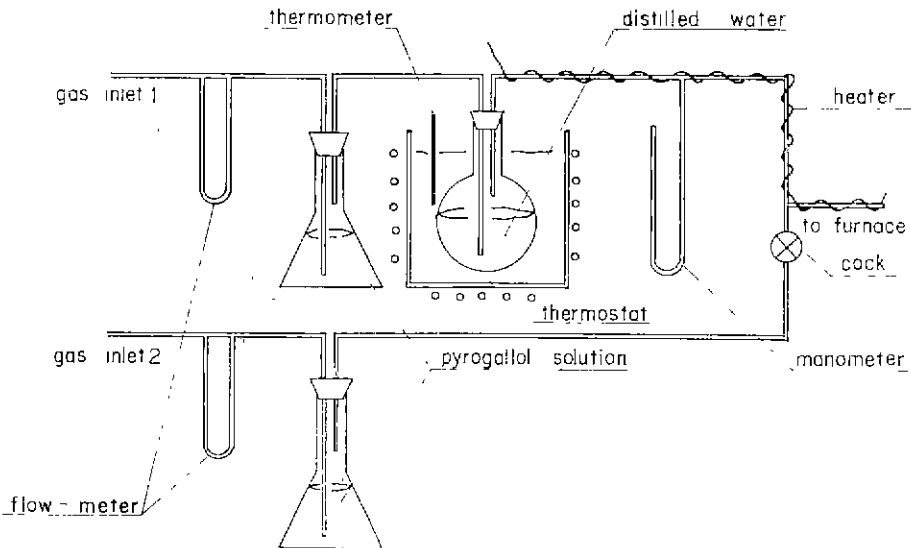


Fig. 3 Apparatus for H₂/H₂O gas mixture

율이 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} 이 되도록 각각 5cc O₂/min+45cc Ar/min, 5cc O₂/min+495cc Ar/min, 2.5cc O₂/min+2500cc Ar/min의 속도로 흘러주었다.

이보다 산소분압이 낮은 후자의 경우에는 H₂/H₂O의 혼합 기체를 사용하였으며, 항온조의 온도를 303-358 K로 변화 시킴으로써 P_{O₂}를 조절하였다.

Fig. 3에 표시된 바와 같이 항온조에서 수증기를 포화시키기 위하여 위쪽기체 통로(gas inlet 1)만을 통하여 수소를 아주 낮은 유속 2.5-5.0 cc/min으로 흘러주었다.

이때 산소분압은 다음과 같이 계산될 수 있다.

$$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = \frac{P_{H_2O}^0}{P_M - P_{H_2O}^0}$$

여기서 P_{H₂O}와 P_{H₂}는 각각 수증기와 수소의 분압을 표시하고, P_M와 P_{H₂O}⁰는 각각 압력계의 전압력과 항온조에서의 포화 증기압을 나타낸다.

H₂ + 1/2 O₂ = H₂O의 화학 평형 상수 K와 P_{H₂O}/P_{H₂}로부터 P_{O₂}가 결정된다. K와 P_{H₂O}⁰ 값은 열역학표²⁸⁾로부터 취하였다.

항온조의 온도 변화만 가지고 조절될 수 있는 산소분압 범위가 한정되어 있으므로, 이 범위보다 더 낮은 산소분압이 필요할 때 위쪽과 아래쪽 기체통로에 유속계를 이용하여 $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$ 비율이 작아지도록 적당한 양의 수소를 흘러주던 된다.

이때 항온조의 수증기를 포화시키기 위하여 위쪽 기체통로(gas inlet 1)를 통하여 흐르는 수소의 유속은 5cc/min 보다 낮은 유속을 유지시켜야 한다.

(C) 기전력 측정

전기 전도도 측정에 사용되는 부분 안정화된 ZrO₂를 고체 전해질로 사용하여 H₂/H₂O 혼합기체와 표준 전극 Ni/NiO 사이의 산소 분압차이에 의하여 발생하는 기전력을 측정하였다. 고체 전해질의 산소이온 수송율에 따라 달라지는 측정 기전력과 이론적으로 계산된 기전력 사이에 다음과 같은 관계식이 성립한다.

$$E = t_{O^{2-}} \cdot E_0$$

$$E_0 = 4.9615 \cdot 10^{-5} T \log \frac{P_{O_2}^{Ni/NiO}}{P_{O_2}^{(O_2/Ar \text{ or } H_2/H_2O)}}$$

여기서 E : 전류없이 potentiometer로 측정할 기전력 (volt)

E₀ : 고체 전해질 양단의 산소 분압 차이에 의하여 발생하는 기전력 (volt)

t_{O²⁻} : 고체 전해질의 산소 이온 수송율 [-]을 나타낸다.

표준전극 Ni/NiO의 산소 분압은 열역학 연구 결과²⁹⁾로부터 계산하였다. 표준전극으로 사용한 Ni/NiO-disc 들 고온에서 치밀한 cement를 이용하여 분위기 중

의 기체와 차단시켜 두개의 전극을 서로 분리시켰다.

(D) 전기 전도도 측정

전기 전도도는 저항 R, 시료의 두께 l과 단면적 A를 측정함으로써 결정된다. 2 단자법은 이미 서론에서 기술한 바와 같은 단점때문에 직류 전기 전도도 측정에는 거의 이용되지 않고 교류 전기 전도도 측정과 같은 제한된 범위내에서만 주로 사용된다. 3 단자법이 현재 가장 보편화된 방법으로써 직류 전기 전도도는 대부분 이 방법에 의하여 측정되고 있다.

따라서 교류 2 단자법과 직류 3 단자법을 이용하여 Fig. 4와 같이 시편의 전기 전도도를 측정하였다.

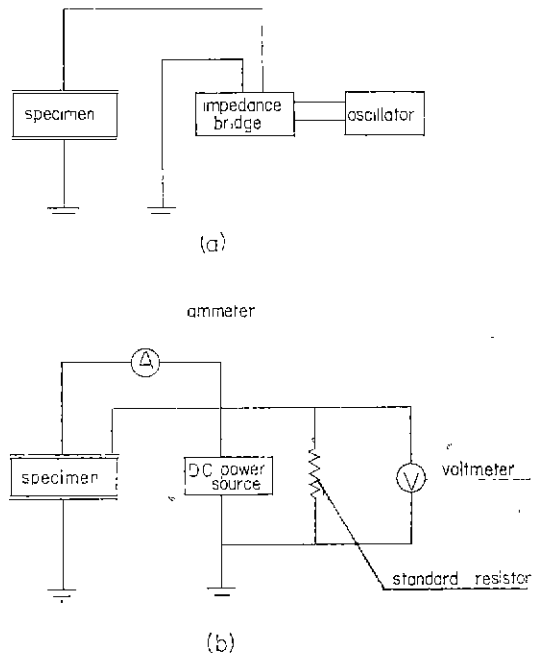


Fig. 4 Apparatus for measuring electrical conductivity using AC 2-probe method (a) and DC 3-probe method (b)

교류 측정에서 impedance bridge는 General Radio의 1650 B형을, 발전기는 Hewlett Packard의 oscillator 204 C를, 주파수는 0-100 KHz 범위를 사용하였다. 직류 측정에서 전류계는 Keithley의 electrometer 610 C를, 전압계는 Hewlett Packard)의 digital multimeter 3465 B를, 전압공급은 Kisch Messgeraete GmbH(4401 Albalchten/W-Germany)의 Hochkonstant-Stromquelle KSQ 10 을, 전류와 전압은 10⁻⁵-10⁻⁴ A와 5 10⁻³-10⁻¹ V의 범위에서 각각 사용하였다.

3. 이 론

(A) 순수한 단사정계 ZrO₂의 전기적 성질과 결합구 조와의 관계

단사정계 ZrO₂의 전기 전도도에 대한 연구결과^{2,3,26)}에 의하면 T=1273 K, P_{O₂} = 10⁻¹-10⁻⁹ MPa에서 총 전기 전도도는 P_{O₂}^{+1/n} (n=4, 5)에 비례하며, p형 반도체 전도를 나타낸다고 하였다.

ZrO₂의 산소 수송기구와 결합구조의 관계에 대한 이론적 고찰에서 Douglass 등³⁰⁾은 anti-Frenkel 형 결합구 조를 제안하였으며, 높은 산소 분압에서는 산화-환원에 의하여 형성된 침입형 산소 이온의 농도가 열적결 함에 의하여 생긴 침입형산소 이온보다 훨씬 우세하고 동시에 결합전자의 농도의 거의 1/2이 되는 결합구조를 나타낸다고 하였다. 이것은 침입형산소 이온이 -2 가 로 하전되어 있음을 의미한다. 따라서 산소 분압 의존 지수가 1/6이 된다고 하였다.

이와 비슷하게 Kumar 등³¹⁾은 높은 산소분압에서 침입 형산소 이온이 -1가로 하전되어 있고, 그의 농도가 결 함전자의 농도와 거의 같으며, 따라서 산소 분압 의존 지수가 1/4이 된다고 하였다.

이에 반하여 Vest 등²⁸⁾은 산화-환원에 의하여 생기는 Zr 이온 공격자의 농도가 Schottky 결합에 의하여 생기는 그것보다 훨씬 우세하고, 동시에 결합전자의 농도 의 거의 1/4이 되는 결합구조를 가진다고 하였다. 이것 은 Zr 이온 공격자가 -4 가로 하전되었음을 표시한다. 따라서 산소분압 의존지수가 1/5로 나타난다고 하였다.

Poulton 등³¹⁾과 Keneshea 등³²⁾은 anti-Frenkel 형 결 함구조에서 -2 가로 하전된 O_i²⁻이 Zr 이온과 산소 이 온 공격자의 -2 가로 하전된 공격자 쌍 (V_{Zr}, V_O)²⁺과 같다고 생각하여 Douglass 등³⁰⁾과 Vest 등²⁸⁾에 의하여 제 의된 결합구조형이 수학적으로 서로 동등하다고 증명 하였다.

어떤 재료의 전기 전도도는 '전하의 담체(擔體) (charge carriers)인 결합의 전하, 농도와 이동성(移動性)(mobility)의 곱으로 표시된다.

일정한 온도에서 이동성은 전하의 담체의 농도에 비 해서 그리 민감하게 변화되지 않으므로 전기전도도는 농도에 직접 비례하여 변화된다.

순수한 단사정계 ZrO₂에서 anti-Frenkel 형 결합이 우세하다고 가정하면³⁰⁾ 침입형 산소 이온, 산소 이온 공격자, 과잉전자와 결합전자의 점결합이 나타날 것이 다. 위의 점결합의 농도를 Zr 원자수에 대한 점결합의 수의 비율로써 각각 x_□, x_n, x_p라고 표시하면, 산

소이온 결합수 δ (ZrO_{2-i})는

$$\delta = x_{\square} - x_i \quad (1)$$

로 표시된다. 전기 중성화 원칙으로 부터

$$2x_{\square} + x_p = 2x_i + x_n \quad (2)$$

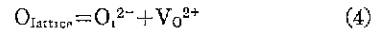
이 성립한다.

(1)과 (2)로 부터

$$\delta = \frac{1}{2}(x_n - x_p) \quad (3)$$

다음 3개의 서로 독립적인 점결합 반응과 그에 대 응하는 평형 조건을 고려한다.

1) anti-Frenkel 결합의 내부반응(internal reaction)



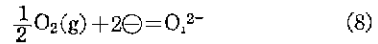
$$x_i \cdot x_{\square} = K_1 \quad (5)$$

2) intrinsic 이온화의 내부반응



$$x_n \cdot x_p = K_2 \quad (7)$$

3) 침입형산소 이온이 기체 상태의 산소로 부터 환 원되면(산화-환원 반응)



$$\frac{x_i}{P_{O_2}^{1/2} \cdot x_n^2} = K_3 \quad (9)$$

점결합의 농도를 산소분압의 함수로 표시하기 위하 여 다음 3개의 극한 경우를 생각할 수 있다.

1: 거의 이상적인 stoichiometric 조성을 갖는 경우(즉 열적으로 형성된 결합이 우세한 경우)

$$x_i \cong x_{\square} \gg \delta$$

(5)로 부터

$$x_i \cong x_{\square} \cong K_1^{1/2} \quad (10)$$

(a) x_p ≫ x_n 이면

(3)으로 부터

$$-\delta \cong \frac{1}{2}x_p$$

여기서 δ의 (-)값은 이상적인 stoichiometric 조성 ZrO₂로 부터 약간 벗어난 과잉 산소를 의미한다.

(7), (9), (10)으로 부터

$$x_p \cong -2\delta \cong \frac{K_2 K_3^{1/2}}{K_1^{1/2}} P_{O_2}^{1/4}$$

(b) x_n ≫ x_p 이면

(3)으로 부터

$$\delta \cong \frac{1}{2}x_n$$

(9), (10)으로 부터

$$x_n \cong 2\delta \cong \frac{K_1^{\frac{1}{2}}}{K_3^{\frac{1}{2}}} P_{O_2}^{-\frac{1}{2}}$$

2: 과잉 산소 이온을 갖는 nonstoichiometric 조성을 갖는 경우 (즉 결합농도가 산화-환원으로 부터 생기는 경우가 열적으로 형성되는 경우(anti-Frenkel 결합) 보다 훨씬 우세한 경우)

$$-\delta \cong x_n \cong \frac{1}{2} x_p \gg x_o \quad (\text{산소 이온 공극자가 거의 없는 경우}) \quad (11)$$

(7), (9), (11)로부터

$$x_i \cong \frac{1}{2} x_p \cong \left(\frac{1}{4} K_2^2 K_3\right)^{\frac{1}{2}} P_{O_2}^{\frac{1}{6}} \quad (12)$$

(12)를 (5)에 대입하면

$$x_o = \frac{K_1}{\left(\frac{1}{4} K_2^2 K_3\right)^{\frac{1}{2}}} P_{O_2}^{-\frac{1}{6}} \quad (13)$$

(12), (13)을 (11)에 대입하면

$$P_{O_2} \gg \frac{16K_1^3}{K_2^2 K_3^2} \equiv P_{O_2}^1$$

여기서 $P_{O_2}^1$ 은 극한 경우 1로부터 극한 경우 2로 천이하는 곳의 산소 분압을 의미한다.

3: 산소 이온 부족을 갖는 nonstoichiometric 조성을 갖는 경우(즉 결합농도가 산화-환원으로 부터 형성되는 경우보다 훨씬 우세한 경우)

$$\delta \cong x_o \cong \frac{1}{2} x_n \gg x_i \quad (\text{침입형 산소 이온이 거의 없는 경우}) \quad (14)$$

(5), (9), (14)로부터

$$x_o \cong \frac{1}{2} x_n \cong \left(\frac{K_1}{4K_3}\right)^{\frac{1}{2}} P_{O_2}^{-\frac{1}{6}} \quad (15)$$

(15)를 (5)에 대입하면

$$x_i = (4K_1^2 \cdot K_3)^{\frac{1}{2}} P_{O_2}^{\frac{1}{6}} \quad (16)$$

(15), (16)을 (14)에 대입하면

$$P_{O_2} \ll \frac{1}{16K_1^2 K_3^2} \equiv P_{O_2}^3$$

여기서 $P_{O_2}^3$ 는 극한 경우 1에서 극한 경우 3으로 천이하는 산소 분압을 나타낸다. 각 결합의 농도가 산소 분압에 따라 어떻게 변화 되는지를 Fig. 5에 표시하였다.³⁰⁾

일반적으로 전자의 이동성이 이온 보다 훨씬 크고, 특히 ZrO_2 의 경우 음이온 공극자의 이동성이 침입형 음이온 보다 훨씬 크고 (즉 $u_n \gg u_o \gg u_i$), 이동성이 산소 분압에 거의 관계없이 일정하다고 생각하여 위에 열거한 3가지 극한 경우에서 각 결합이 전기 전도도를 산소 분압에 따라 표시하면 Fig. 5와 같다.³⁰⁾

Fig. 5에서 $P_{O_2}^1$ 는 이온 전도도가 p형 전자 전도도와 같아지는 산소 분압을, $P_{O_2}^{II}$ 는 n형과 p형 전자 전도도

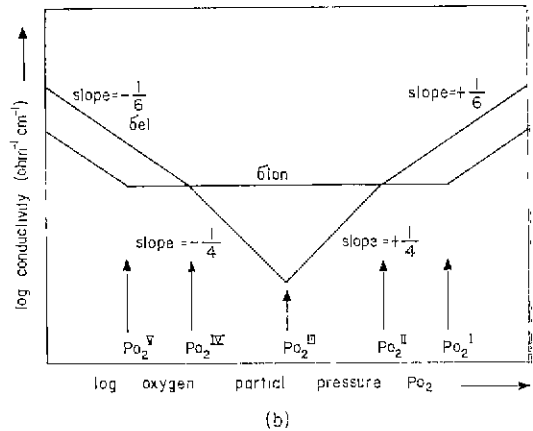
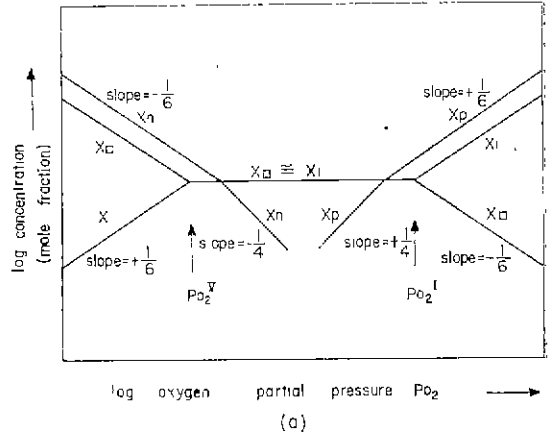


Fig. 5 Schematic diagram of defect concentrations (a), and ionic and electronic conductivities (b) as a function of oxygen partial pressure P_{O_2} (Douglass et al³⁰⁾)

가 같아지는 부분 전자 전도도의 최소값을 표시하는 산소 분압을, $P_{O_2}^V$ 은 이온 전도도가 n형 전자 전도도와 같아지는 산소 분압을 각각 표시한다.

순수한 ZrO_2 의 총 전기 전도도는 일정한 온도에서

$$\sigma = \sigma_1 P_{O_2}^{-\frac{1}{6}} + \sigma_2 P_{O_2}^{\frac{1}{6}} + \sigma_3 \text{로 표시된다.}$$

총전기 전도도는

(1) 낮은 산소 분압에서 $P_{O_2}^{-\frac{1}{6}}$ 에 비례하고(n형 전자 전도도) (첫째항)

(2) 높은 산소 분압에서 $P_{O_2}^{\frac{1}{6}}$ 에 비례하고(n=4, 5, p형전자 전도도) (두째항)

(3) 중간 산소 분압 영역에서 산소 분압에 관계없이 일정한 이온 전도도를 나타낸다. (이온 전도도) (세째항)

거기에 대응하는 결합구조를 분석하여 보면 낮은 산소 분압에서는 anti-Frenkel 결함과 일치하는 +2 가로 하전된 산소 이온 공격자와 과잉 전자가 우세하고 ($x_0 = \frac{1}{2} x_s$) 높은 산소 분압에서는 -1 가 또는 -2 가로 하전된 침입형 산소 이온과 결합전자가 우세하고 ($x_i = x_p$ 또는 $x_i = \frac{1}{2} x_p$), 산소 분압 의존 지수가 각각 $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{6}$ 을 나타낸다.

또한 중간 영역의 산소 분압에서는 열적 결합에 의하여 생긴 산소 이온 공격자와 침입형 산소 이온의 농도가 과잉전자나 결합전자에 비해서 우세하여 이온 전도도를 나타낸다.

(B) 완전 안정화된 입방정계 ZrO₂ 의 전기적 성질과 결합구조와의 관계

0.85 ZrO₂-0.15 CaO 의 전기 전도도 측정^{1,6)}과 산소 이온 수송율 측정^{13,14)}의 결과에 의하면 T=1273 K, P_{O₂}=10⁻¹-10⁻¹⁶ MPa 범위에서 거의 이온 전도도를 나타내고, 이보다 낮은 산소 분압에서는 산소 분압 의존 지수가 - $\frac{1}{4}$ 이 되는 n 형 전자 전도도¹⁴⁾를 표시한다고 하였다.

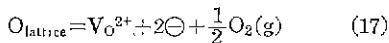
입방정계 ZrO₂ 의 결합구조는 단사정계와 근본적으로 다르다. Zr⁴⁺ 이 Ca²⁺ 에 의하여 대체되고 완전한 고용체를 이룬다면 전하 평형(charge balance)와 자리수 평형(site balance)의 원칙에 의하여 다음과 같은 2개의 결합 구조가 가능하다.

(1) 양이온 부격자(cation sublattice)가 Zr⁴⁺ 와 Ca²⁺ 으로 완전히 채워지고 적당한 음이온 공격자(anion vacancy)가 생긴다.

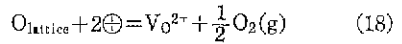
(2) 음이온 부격자(anion sublattice)가 완전히 채워지고 과잉의 양이온이 침입형자리로(cation interstitials) 들어간다.

Hund⁴⁾는 (1-x)ZrO₂+x CaO (x=0.05-0.2)의 밀도를 측정하여 위의 두개의 결합구조로 부터 유도된 X선 밀도와 비교한 결과, ZrO₂ 의 고용체는 완전히 통계적으로 채워진 양이온 부격자와 산소 이온 공격자를 갖는 fluorite 형 구조를 갖는다고 하였다. 그는 두번째 (2) 형 결합구조는 제외된다고 하였다.

입방정계 ZrO₂ 는 단사정계 ZrO₂ 와 달리 산소이온 공격자는 산소 분압에 관계없이 2 가 침가 산화물의 양에 따라 일정한 양이 형성되기 때문에, 산소 이온정규격자는 산소 기체와 다음과 같은 산화-환원 결합 평형을 유지한다.^{1,6,13,14)}



(6)과 (17)을 결합하면



즉 낮은 산소 분압에서는 (17)식에 표시한 바와 같이 과잉전자의 농도가 우세하여 총전기 전도도를 지배하고, 높은 산소 분압에서는 (18)식에 표시한 바와 같이 결합전자가 총전기 전도도의 전하 담체가 된다. 그 중간 영역의 산소 분압에서는 산소 이온 공격자가 과잉(결합) 전자에 비해서 우세하기 때문에 이온전도도를 나타낸다.

O_{lattice} 와 V_{O²⁺} 의 농도는 ZrO₂ 의 조성에 따라 일정하고, \ominus 과 \oplus 의 농도가 매우 작으므로 (17)과 (18)식에 질량 작용의 법칙을 적용하면

$$C_{\ominus} = K_1 P_{O_2}^{-\frac{1}{4}}$$

$$C_{\oplus} = K_2 P_{O_2}^{+\frac{1}{4}}$$

비록 과잉(결합) 전자 농도가 작지만 그들의 이동성이 크기 때문에 그들의 전도도가 산소 분압에 따라 총전도도에 실질적으로 기여할 수 있다.

\ominus 과 \oplus 의 이동도가 P_{O₂} 에 거의 관계없다고 생각하면 총전기 전도도 σ 는

$$\sigma = K_1' P_{O_2}^{-\frac{1}{4}} + K_2' P_{O_2}^{+\frac{1}{4}} + \sigma_{ion} \text{ 으로 표시된다}$$

4. 결과 및 고찰

(A) 시 편

석유 증발법 및 산화물 혼합법에 의하여 제조된 시편은 각각 5.54 및 5.24g/cm³의 소결 밀도를 나타내고, 이론 밀도의 대략 95 및 90%에 해당한다. Hg-porosimeter 에 의하여 측정된 개기공도(open porosity)는 각각 0.44 및 1.1%를 나타낸다. X선 회절 분석에 의하여 입방정계의 양을 측정할 결과 각각 전체 무게의 68 및 55%를 보여 주었다.

다른 연구자의 결과^{6,9,10,25)}에 의하면 1973-2273 K, 2-7 시간 소결한 후 CaO 에 의하여 완전 안정화된 ZrO₂ 의 소결 밀도는 이론 밀도의 90-95%를, 개기공도(open porosity)는 ~10%를 나타낸다고 하였다.

(B) 부분 안정화된 ZrO₂ 의 산소 이온 수송율 t_{0₂} 부분 안정화된 ZrO₂ 의 산소 이온 수송율을 온도와 산소 분압에 따라 계산하여 table 1 에 표시하였다.

온도가 1088 K 와 1281 K, P_{O₂}=10⁻¹-10⁻⁴ MPa 범위에서 t_{0₂}는 거의 0 이고 p 형 전자 전도가 나타내는 것을 암시하여 준다.

그러나 이 두 온도에서 P_{O₂} 가 4·10⁻¹⁶-10⁻²⁵ MPa로 감소함에 따라 거의 산소 이온 전도를 나타내고 있고 온도가 1088 K 에서 1281 K 로 증가함에 따라 t_{0₂} 가 약

Table 1. Ionic transference number of 0.94 ZrO₂+0.06 CaO as a function of temperature and oxygen partial pressure

tem- perature (K)	ratio of mixed gas	oxygen partial pressure for mixed gas P _{O₂} (O ₂ /Ar, H ₂ /H ₂ O) (MPa)	oxygen partial pressure for standard elec- trode P _{O₂} ^{II} (Ni/ NiO) (MPa)	thermodynamic estimated EMF E ₀ (Volt)	measured EMF E (Volt)	ionic trans- ference number of oxygen(-)
1088	V _{O₂} =5cc/min	1.013 10 ⁻¹	↑	0.734	0	0
	$\frac{V_{O_2}}{V_{Ar}}=10^{-1}$	1.013 10 ⁻²		0.680	0	0
	$\frac{V_{O_2}}{V_{Ar}}=10^{-2}$	1.013 10 ⁻³		0.626	0	0
	$\frac{V_{O_2}}{V_{Ar}}=10^{-3}$	1.013 10 ⁻⁴		0.572	0	0
	$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}=1$	1.165 10 ⁻¹⁹	2.545 10 ⁻¹⁵	0.234	0.234	1.0
	$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}=10^{-1}$	1.165 10 ⁻²¹		0.342	0.341	0.997
	$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}=2.36 \cdot 10^{-2}$	6.489 10 ⁻²³		0.410	0.412	1.0
	$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}=1.12 \cdot 10^{-3}$	1.462 10 ⁻²⁵		0.553	0.560	1.0
1281	V _{O₂} =5cc/min	1.013 10 ⁻¹	↑	0.649	0	0
	$\frac{V_{O_2}}{V_{Ar}}=10^{-1}$	1.013 10 ⁻²		0.585	0	0
	$\frac{V_{O_2}}{V_{Ar}}=10^{-2}$	1.013 10 ⁻³		0.522	0	0
	$\frac{V_{O_2}}{V_{Ar}}=10^{-3}$	1.013 10 ⁻⁴		0.458	0	0
	$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}=1$	4.285 10 ⁻¹⁶	6.257 10 ⁻¹²	0.265	0.260	0.98
	$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}=10^{-1}$	4.285 10 ⁻¹⁸		0.392	0.387	0.987
	$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}=2.36 \cdot 10^{-2}$	2.387 10 ⁻¹⁹		0.472	0.468	0.99
	$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}=1.12 \cdot 10^{-3}$	5.375 10 ⁻²²		0.640	0.621	0.97

간 감소하는 경향을 보여주고 있다.

0.85 ZrO₂+0.15 CaO 가 1073 K 에서 P_{O₂}=10⁻¹-4 10⁻²³ MPa 범위에서¹³, 1273 K 에서 P_{O₂}=10⁻¹-10⁻¹⁶ MPa 위에서^{13,14} 각각 t_{O₂} 가 거의 1 이 되는데 반하여 본 연구에서 사용된 부분 안정화된 ZrO₂ 는 1088 K 에서 10⁻¹⁹-10⁻²⁵ MPa 범위에서, 1281 K 에서 10⁻¹⁶-10⁻²² MPa 범위에서 거의 산소 이온 전도를 나타내며 고체 전해질로 사용될 수 있음을 말해준다. 그러나 10⁻¹-

10⁻⁴ MPa 의 높은 산소 분압에서는 거의 전자 전도를 나타내므로 산소 검출기로 사용될 수 있다.

(C) 부분 안정화된 ZrO₂ 의 전기 전도도

지금까지 부분 안정화된 ZrO₂ 의 전기 전도도를 산소 분압에 따라 조사한 연구가 발표된 것이 없었다.

본 연구에서 T=1094-1285 K, P_{O₂}=10⁻¹-10⁻⁴, 10⁻¹⁶-10⁻²⁵ MPa 범위에서 직류 3 단자법으로 측정할 총전기 전도도는 Fig. 6 에 표시하였다.

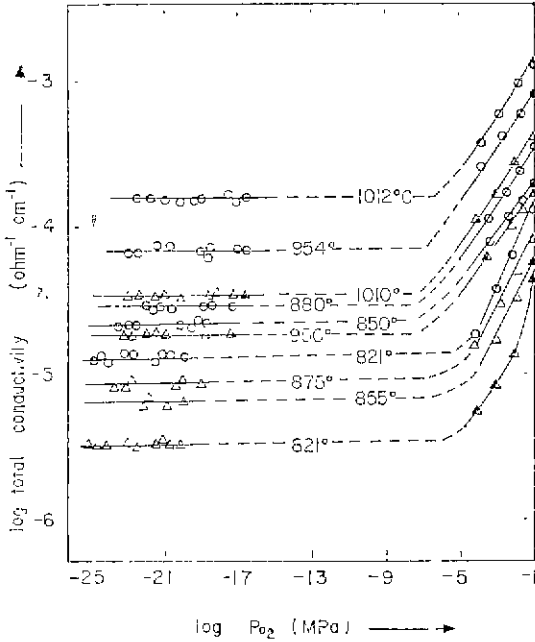


Fig. 6 Total DC electrical conductivity of CaO-partially stabilized ZrO₂ prepared by Hot Petroleum Drying Method (○) and Oxide Wet Mixing Method (△) vs. oxygen partial pressure for various temperatures. Numbers on the curves denote temperature.

대체로 $P_{O_2} = 10^{-7} - 10^{-25}$ MPa 범위에서 전기 전도도의 산소 분압 의존지수가 $\frac{1}{5} - \frac{1}{6}$ 였다. 석유증발법(산화물 혼합법)에 의하여 제조된 본 시편은 단사정계 ZrO₂ 을 포함하고 있으므로 단사정계가 총전기 전도도를 지배한다. -1 가 또는 -2 가로 하전된 O_i' 또는 O_i'' 와 \oplus 을 포함하는 결함구조를 나타내고 \oplus 가 O_i' 또는 O_i'' 에 비해서 우세하게 총 전기 전도도를 지배한다.

부분 안정화된 ZrO₂ 는 $T = 1094 - 1285$ K, $P_{O_2} = 10^{-7} - 10^{-25}$ MPa 범위에서 거의 이온 전도도를 나타내고 있다. 이것은 부분 안정화된 ZrO₂ 가 완전 안정화된 ZrO₂ ^{13,14)}보다 낮은 산소량을 측정하는데 산소 검출기로 이용될 수 있다는 것을 말해준다.

본 연구에서 사용된 부분 안정화된 ZrO₂ 의 이온 전도도는 1273 K에서 석유증발법의 경우 $1.33 \cdot 10^{-4}$ ohm⁻¹cm⁻¹, 산화물 혼합법의 경우 $3.76 \cdot 10^{-5}$ ohm⁻¹cm⁻¹ 을 보여 주었다.

완전 안정화된 ZrO₂ 는 1273 K에서의 이온 전도도는 $2 - 3 \cdot 10^{-2}$ ohm⁻¹cm⁻¹ ^{6,8-10)}을 나타내며, 단사정계

ZrO₂ 의 이온 전도도는 $2 - 3 \cdot 10^{-6}$ ohm⁻¹cm⁻¹ 표시하였다. ^{2,3)}

이와 같은 사실은 ZrO₂ 에 12 mole%까지 CaO 를 첨가함에 따라 CaO 와 같은 mole 수의 V_{O2} 이 생기기 때문에 전기 전도도는 CaO 첨가량에 따라 증가한다는 연구 결과^{10,11)}와 일치한다.

부분 안정화된 ZrO₂ 의 이온 전도도를 온도의 역수에 따라 그리면 Fig. 7 과 같다.

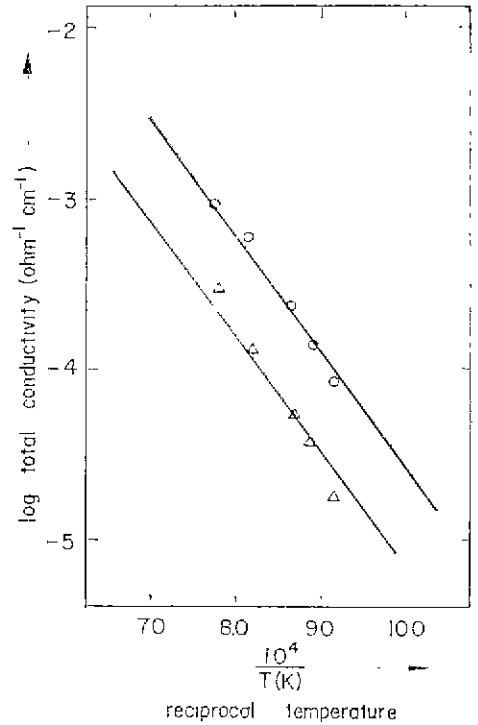


Fig. 7 Arrhenius plots of ionic conductivity of CaO-partially stabilized ZrO₂ prepared by Hot Petroleum Drying Method (○) and Oxide Wet Mixing Method(△) at oxygen partial pressure in the range $10^{-7} - 10^{-25}$ MPa

석유 증발법에 의한 시편의 이온 전도도가 산화물 혼합법에 의한 시편보다 3.5배 가량 높은 것은 높은 소결밀도와 낮은 집속 저항에 기인하는 것으로 생각된다. Fig. 7로 부터 이온 전도의 활성화 에너지를 구하면 전자와 후자 두개의 제조 방법에 의한 ZrO₂ 는 거의 일치하며 각각 153.2 KJ/mole 을 나타내었다.

이온 전도의 산소 분압 범위내에서, 두 방법에 의하여 제조된 시편이 모두 입방정계에 의하여 전도되기 때문이라 생각된다. Hund⁴⁾, Kingery 등⁶⁾과 Tien 등⁹⁾

은 완전 안정화된 ZrO_2 의 전도 활성화 에너지를 각각 116.8, 121.6, 112.9 KJ/mole을 관찰하였으며, 본 연구 결과보다 낮은 값을 얻었다.

$P_{O_2}=2.127 \cdot 10^{-2}$ Mpa(공기중)에서 측정된 총전기 전도도를 Arrhenius plot 하여 Fig. 8에 표시하였다.

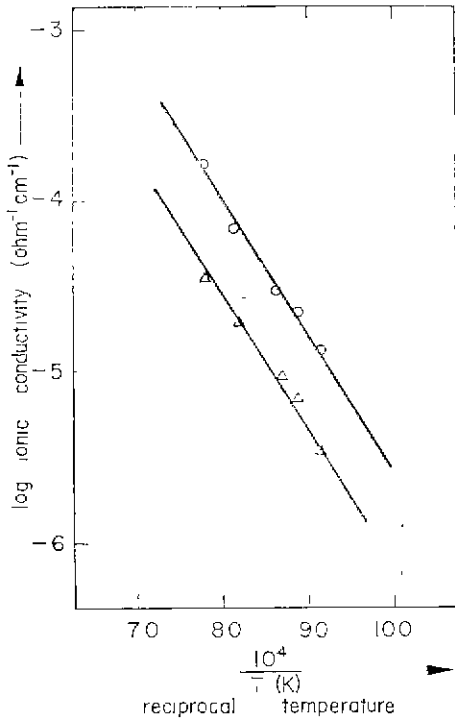


Fig. 8 Arrhenius plots of total conductivity (pure electronic) of CaO-partially stabilized ZrO_2 prepared by Hot petroleum Drying Method(○) and Oxide Wet Mixing Method(△) at oxygen partial pressure $P_{O_2}=2.127 \cdot 10^{-2}$ MPa

공기중에서 측정하였기 때문에 총전기 전도도는 100% 결합전자 전도도($t_{O_2} \approx 0$)을 나타내며, 1273 K에서 석유 증발법의 경우 $8.0 \cdot 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, 산화물 혼합법의 경우 $2.0 \cdot 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 였으며 그들의 활성화 에너지는 각각 대략 130 KJ/mole이었다. Vest 등²⁾와 Kumar 등³⁾에 의하여 측정된 $8 \cdot 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 보다 훨씬 높은 값을 보여 주었다. 이들이 사용한 시편의 소결 밀도는 이론 밀도의 90-94%로써 본 연구에서와 비슷한 값이었고, 교류 3단자 측정법을 사용하였다.

Kumar 등³⁾은 공기중에서 측정된 전자 전도도로 부

터 활성화 에너지 127.7 KJ/mole을 구하였다. 본 연구에서 이와 비슷한 활성화 에너지 값을 보여 주었다.

공기중에서 교류 2단자법에 의하여 측정된 총 전기 전도도는 Fig. 9에 표시하였다.

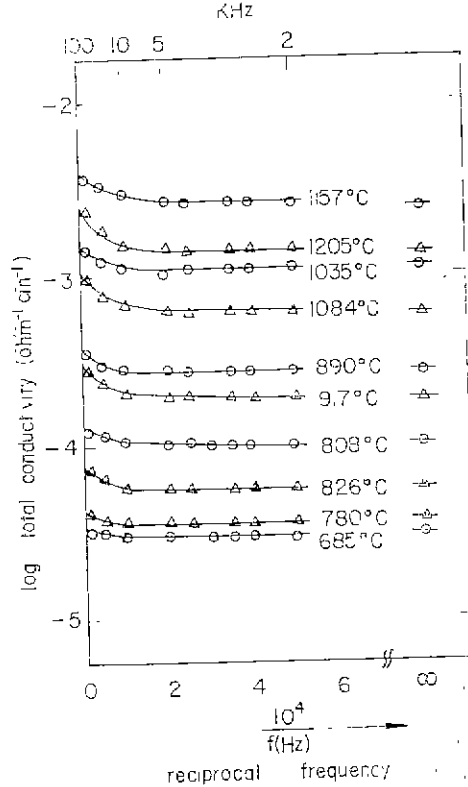


Fig. 9 Frequency dependence of total AC electrical conductivity of CaO-partially stabilized ZrO_2 prepared by Hot petroleum Drying Method(○) and Oxide Wet Mixing Method(△) at oxygen partial pressure $P_{O_2}=2.127 \cdot 10^{-2}$ MPa. Conductivities at reciprocal frequency= ∞ denote DC conductivity.

주파수의 역수가 ∞ 가 되는 곳은 직류 전기 전도도를 표시한다. 지금까지 발표된 논문에서 주파수를 대략 1 KHz로 고정하여 교류 전기 전도도를 측정하였지만 본 연구에서는 0-100 KHz 범위에서 측정하였다.

교류 전기 전도도는 5 KHz 이하에서는 직류 전기 전도도와 비슷한 값을 보이지만 5 KHz 이상에서는 주파수가 증가할수록 증가하였다. 이것은 주파수가 증가함에 따라 시편-전극 접촉저항 및 접촉 정전 용량이 감소하기 때문이다.

접촉 저항과 접촉정전 용량에 대한 Nagata 등(33)의

모형에 의하여 총 impedance 을 구하면

$$Z = R_s + \frac{2R_c}{1 + R_c j \omega C} \quad (19)$$

$$|Z| = R_s + \frac{\sqrt{2} R_c}{\sqrt{1 + \omega^2 R_c^2 C^2}}$$

여기서 Z = 교류 저항, R_s = 시편의 순수한 저항, R_c = 접촉저항, C = 접촉전경 용량, $\omega = 2\pi f$: 교류의 각속도를 표시한다.

(19)식에서 주파수가 증가할수록 Z 는 R_s 에 가까워진다.

20 KHz 이상의 주파수에서 직선으로 연장하여 $\log \sigma$ 측과의 교점을 시편의 교류 전기 전도도로 하였다.

Fig. 9의 교류 전도도 측정값을 Arrhenius plot 하여 1273 K에서 내삽하여 보면, 석유 증발법의 경우 이것은 대략 $1.1 \cdot 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 였으며, 이것은 직류전도도의 $8.0 \cdot 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 보다 훨씬 높은 값을 보여 주었다. 이것은 다음과 같은 사실로써 이해될 수 있다.

(1) 교류 전도도에서 접촉저항이 제거 되었으며

(2) 교류 전도도에서는 2 단자법을 사용 하였으므로 표면 전기 전도에 의한 영향이 포함되어 있으며

(3) 주파수가 증가할수록 분극 현상이 감소되기 때문에 일반적으로 교류 전기 전도도는 직류 전도도 보다 높은 값을 나타낸다.

5. 결 론

1. 석유 증발법과 산화물 혼합법에 의하여 제조된 부분 안정화된 0.94 ZrO₂+0.06 CaO는 $T=1094-1285 \text{ K}$, $P_{O_2}=10^{-7}-10^{-25} \text{ MPa}$ 에서 이온 전도도를 나타내고, 전자에 의하여 제조된 ZrO₂는 후자에 의하여 제조된 시료 보다 대략 3.5배의 높은 전도도를 보여 주었다.

2. 교류 2 단자법에 의하여 측정된 전기 전도도는 직류 3 단자법에 의한 것 보다 항상 높은 값을 나타내었다.

3. $T=1094-1285 \text{ K}$ 에서 0.94 ZrO₂+0.06 CaO의 이온 전도 활성화 에너지는 153 KJ/mole 이었고, $T=973-1373 \text{ K}$, $P_{O_2}=2.127 \cdot 10^{-2} \text{ MPa}$ 에서 결합전자 전도의 활성화 에너지는 130 KJ/mole 이었다.

4. 0.94 ZrO₂+0.06 CaO는 $T=1094-1285 \text{ K}$, $P_{O_2}=10^{-1}-10^{-7} \text{ MPa}$ 에서 -1 가 또는 -2 가로 하전된 침입형산소 이온과 결합 전자에 의한 p형 전자 전도도를 나타내고, $P_{C_2}=10^{-7}-10^{-25} \text{ MPa}$ 에서 거의 산소 이온 공적자에 의한 이온 전도도를 나타낸다.

p형 전자 전도도는 $P_{C_2}^{1/2}$ 또는 $P_{O_2}^{1/4}$ 에 비례하고, 이온 전도도는 산소 분압에 관계없이 일정한 온도에서

일정한 값을 나타낸다.

본논문의 일부는 1979년 11월 9일 한국요업학회 추계 학술발표회에서 발표하였다.

후 기

고온 전기전도도 측정장치를 제작하고, 전기 전도도 및 산소이온 수송율을 측정하는데 많은 협조를 해준 한국과학원 임영언군에게 심심한 사의를 표한다.

참고 문헌

1. K. Kiukkola and C. Wagner, "Measurements on Galvanic Cells Involving Solid Electrolytes", *J. Electrochem. Soc.*, **104** (6), 397 (1957)
2. R. W. Vest, N.M. Tallan, and W.C. Tripp, "Electrical Properties and Defect Structure of Zirconia: I, Monoclinic phase", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **47** (12), 635 (1964)
3. A. Kumar, D. Rajdev, and D.L. Douglass, "Effect of Oxide Defect Structure on the Electrical Properties of ZrO₂", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **55** (9), 439 (1972)
4. F. Hund, "Die Fluoritphase im System ZrO₂-CaO. Ihre Fehlordnung und das Auftreten elektrischer Leitfähigkeit," *Z. Phys. Chem.*, **199** (1-3), 142 (1952)
5. F. Trombe and M. Foëx, "Étude de la conductibilité électrique du système Zircone-Chaux à haute température", *Compt. Rend.*, **236** (18), 1783 (1953)
6. W.D. Kingery, J. Pappis, M.E. Doty, and D. C. Hill, "Oxygen Ion Mobility in Cubic Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **42**(8), 393 (1959)
7. Z. S. Volchenkova and S.F. Palgúev, "Electrical Conductivity of Solid Oxides: II, The ZrO₂-CaO System, Electrical Conductivity, and Transport Numbers", *Trans. Inst. Electrochem.*, **1**, 97 (1960) (English Transl)
8. W.H. Rhodes and R.E. Carter, "Ionic Self-Diffusion in Calcia-Stabilized Zirconia" *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **41** (4), 283 (1962)
9. T. Y. Tien and E. C. Subbarao, "X-Ray and Electrical Conductivity Study of the Fluorite Phase in the System ZrO₂-CaO", *J. Chem. Phys.*, **39** (4), 1041 (1963)

10. J.M. Dixon, L.D. LaGrange, U. Merten, C.F. Miller, and J.T. Porter, II, "Electrical Resistivity of Stabilized Zirconia at Elevated Temperatures", *J. Electrochem. Soc.*, **110** (4), 276(1963)
11. H.A. Johansen and J.G. Cleary, "High-Temperature Electrical Conductivity in the System CaO-ZrO₂ and CaO-HfO₂", *ibid*, **111** (1), 100 (1964)
12. J. Weissbart and R. Ruka, "A Solid Electrolyte Fuel Cell", *ibid*, **109** (8), 723 (1962)
13. H. Schmalzried, "Über Zirkondioxyd als Elektrolyt für Elektrochemische Untersuchungen bei Höheren Temperaturen", *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **66** (7), 572 (1962)
14. B.C.H. Steele and C.B. Alcock, "Factors Influencing the Performance of Solid Oxide Electrolytes in High-Temperature Thermodynamic Measurements", *Trans. Met. Soc. AIME*, **223**, 1359 (1965)
15. J.L. Woodhead, "Stabilized Zirconia Particles by Sol-Gel Process", Science of Ceramics, Vol. 4, P 105, Edited by G.H. Stewart, Published by the Brit. Ceram. Soc., 1968
16. T.A. Wheat, "Preparation and Characterization of Lime-Stabilized Zirconia", *J. Canad. Ceram. Soc.*, **42**, 11 (1973)
17. M.T. Bannister and W.G. Garrett, "Production of Stabilized Zirconia for Use as a Solid-State Electrolyte" *Ceramurg. Intern.*, **1**(3), 127 (1975)
18. K. Haberko, A. Ciesla and A. Pron, "Sintering Behaviour of Ytria-Stabilized Zirconia Powders Prepared by Gels", *ibid*, **1** (3), 111 (1975)
19. P.J. Harrop and R.H. Creamer, "The High-Temperature Electrical Conductivity of Single-Crystal Alumina", *Brit. J. Appl. Phys.*, **14**, 335 (1963)
20. D.W. Peters, L. Feinstein, and Ch. Peltzer, "On the High-Temperature Electrical Conductivity of Alumina", *J. Chem. Phys.*, **42** (7), 2345 (1965)
21. S.P. Mitoff, "Bulk Versus Surface Conductivity of MgO Crystals", *ibid.*, **41** (8), 2561 (1964)
22. A.J. Moulson and P. Popper, "Problems Associated with the Measurements of the Volume Resistivity of Insulating Ceramics at High Temperature", *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, **10**, 41 (1968)
23. O.T. Özkan and A.J. Moulson, "The Electrical Conductivity of Single-Crystal and Polycrystalline Aluminium Oxide", *J. Phys. D(Appl. Phys.)*, **3** (6), 983 (1970)
24. J.P. Loup and A.M. Anthony, "Influence, Starting from 1,500°C, of Thermionic Emission on the Measurement of the Resistivity of Oxides", *Rev. Hautes Temp. Réfract.*, **1** (1), 15 (1964)
25. D.W. Strickler and W.G. Carlson, "Ionic Conductivity of Cubic Solid Solid Solutions in the System CaO-Y₂O₃-ZrO₂", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **47** (3), 122 (1964)
26. J. Rudolf, "Über den Mechanismus Elektrischer Leitung in Oxidenhalbleitern bei Höheren Temperaturen", *Z. Naturforsch. A*, **14** (8), 727 (1959)
27. P. Kofstad and D.J. Ruzicka, "On the Defect Structure of ZrO₂ and HfO₂", *J. Electrochem. Soc.*, **110** (3), 181 (1963)
28. O. Kubaschewski, E. LL. Evans, and C.B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry", Pergamon press, London, 1967 (thermochemical tables)
29. S. Pyun and F. Müller, "Relatives Chemisches Potential von Sauerstoff in Bezugselektroden aus den Zweiphasengemischen Mn/MnO, Fe/FeO, Co/CoO, Ni/NiO, Cu/Cu₂O und Cr/Cr₂O₃," *High Temp.-High Press.*, **9**, 111 (1977)
30. D.L. Douglass and C. Wagner, "The Oxidation of Oxygen-Deficient Zirconia and Its Relationship to the Oxidation of Zirconium", *J. Electrochem. Soc.*, **113** (7), 671 (1966)
31. D.J. Poulton and W.W. Smeltzer, "Oxygen Diffusion in Monoclinic Zirconia", *ibid*, **117** (3), 378 (1970)
32. F.J. Keneshea and D.L. Douglass, "Diffusion of Oxygen in Zirconia as a Function of Oxygen Pressure", *Oxid. Metals*, **3** (1), 1 (1971)
33. K. Nagata and K.S. Goto, "Ionic Conductivity of Solid Calcium Sulfide at 650 to 1,000°C", *Metallurg. Trans.*, **5**, 899 (1974)