

## 이트리아를 함유한 지르코니아 고체 전해질의 물리적, 전기적 특성

정 형 진 · 오 영 제  
한국과학기술원 무기재료연구소  
(1985년 10월 7일 접수)

### Some Physical and Electrical Properties of Zirconia Solid Electrolyte Contained Yttria

Hyung-Jin Jung and Young-Jei Oh  
Inorganic Materials Lab, KAIST  
(Received 7 October, 1985)

#### ABSTRACT

Zirconia solid electrolytes containing 4~10mol% of yttria were prepared by wet-blending of oxides and reaction-sintering. Sinterability and degree of stabilization were optimized for the development of oxygen sensor.

Fracture strength, thermal expansion coefficient, electrical conductivity and galvanic potential were measured and discussed with respect to the amount of yttria addition, phase transformation, microstructure and degree of stabilization.

It was found that sintering and stabilization occurred when the composition was designed to be near the boundary region of  $ZrO_2-Y_2O_3$  binary system. In such away, a good zirconia solid electrolyte suitable for oxygen sensor could be developed.

#### 1. 서 론

순수한 지르코니아는 대표적인 절연체로서 고융점 (약 2700°C)을 갖는 우수한 내열체로이지만 정방정상에서 단사정상으로 전이시 약 3~5% 정도의 체적 증가를 나타내며 martensite 밀대를 수반한다<sup>1)</sup>. 따라서 저농도의 알카리토륨 또는 희토류 산화물등을 고용시키면 고온상의 형성형 입방정상이 상당히 저온까지 안정된 상으로 존재하게 되므로써 연료전지, 산소펌프, 산소농도계, 자동차 배기가스 센서뿐만 아니라 고온 내화재료로도 이용할 수 있다.

1957년 Kiukkola와 Wagner<sup>2)</sup>가  $(CaO)_{0.15}(ZrO_2)_{0.85}$  고체 전해질을 이용한 갈바니전지의 기전력을 측정할 때 안정화 지르코니아에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔으며 이중 특히  $ZrO_2-Y_2O_3$ 계 고용체는 저온전

도성 및 안정성이 우수하여 산업적으로 주목받고 있다.

지르코니아 고체 전해질을 이용한 산소농도 측정의 원리는 매우 간단하다. 지르코니아를 안정화시키면  $Zr^{4+}$  주격자 자리에  $M^{2+}$  또는  $M^{3+}$ 의 양이온들이 부분적으로 치환하게 되고 charge neutrality를 이루기 위하여 결정중에 산소이온 공격자가 생성된다. 이때 고체 전해질이 갈바니전지를 형성하면 산소이온이 산소분압이 높은쪽(양극)에서 낮은쪽(음극)으로 형체형 구조 내의 음이온 공격자를 통하여 쉽게 이동하므로써 도전성이 나타난다.

본 연구는  $ZrO_2-Y_2O_3$ 계에 대하여 산화물습식 혼합 방법에 의하여 시편을 준비한뒤 이것을 소결과 동시에 고상반응을 진행시킨후, 이것들의 소결성과 이에 관련된 물리적, 전기적 특성을 조사하여 지르코니아 고체 전해질로서의 공업적응용에 그 목적을 두었다.

II. 실험 방법

II-1. 시편 제작

출발원료는  $ZrO_2$ (Junsei chemical co. GR)와  $Y_2O_3$ (Rare metallic co 4N)로서 분말의 평균입경은 각 1.3,  $1.8\mu m$  이었다. 각 산화물의 조성은  $ZrO_2$ 에  $Y_2O_3$ 를 4, 6, 8, 10m/o 첨가시킨것(이하 ZY4, ZY6, ZY8, ZY10 이라 칭함)을 준비하여 에탄올을 용매로 하여 알루미나 불말에서 2시간 혼합시킨뒤 자연건조 하였다. 건조된 혼합분말은 막대형과 원판형으로 일차 일축성형한뒤 140MPa 로 등압성형 하였다. 성형된 시편은 수퍼칸탈 발열체로에서 PID 방식에 의하여  $\pm 5^\circ C$ 의 온도편차내로 공기중 소성하였다. 소성온도는  $1,500^\circ \sim 1,700^\circ C$ 의 온도범위에서  $50^\circ C$ 의 간격으로 변화시켰으며 소성유지시간은 2~16시간으로 하였다.

II-2. 물성 측정

소결된 각 시편의 밀도, 흡수율 및 열팽창률을 측정하였으며, 3-point bending test 에 의한 꺾임강도를 구하였다. 꺾임강도 시편은 시편의 길이 방향으로 잘 연마한뒤 span 이 20mm 인 jig 위에 놓고 cross head speed 를 0.5mm/min 으로하여 UTM(Instron 1127)에서 측정하였다.

II-3. X-선 회절분석

$ZrO_2 - Y_2O_3$  고용체의 안정화도(degree of stabilization)를 구하기 위하여 분말법에 의한 X-선 회절분석을 행하였다. 측정조건은 Target-CuK $\alpha$ , Filter-Ni, 가속전압 30kV, 15mA 이었으며 입방정률(fraction of cubic phase)은 Grain<sup>3)</sup>과 Nakamura<sup>4)</sup>의 보고를 참고하여 산출하였다.

II-4. 주사현미경 관찰

소성된 시편의 표면을 충분히 연마하여 열부식시킨 뒤 가속전압 20kV 로 SEM(Antoscan 149-10)관찰하였다.

II-5. 전기전도도 측정

Valdes theory<sup>5)</sup>에 의한 4 탐침법에 의하여 온도민화에 따른 전기전도도를 측정하였다(Fig. 1). 탐침간의 거리를 같게하고( $S_1 = S_2 = S_3 = S$ )  $L/S$ 를 2 이상 되게하면 전도도는 식 (1)로 구할수 있다. 여기서  $\sigma$ 는

$$\sigma = 1/2\pi S \cdot I/V \dots\dots\dots(1)$$

전기전도도 [ $ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$ ], I는 시편에 인가한 전류 [ampere], V는 내부 2개 탐침에 의하여 얻어진 전위 [volt]이다. Fig. 1에서 P는 격류전원으로서  $\sigma$  측정시 시편에 흐른 전류는  $10^{-6} \sim 10^{-2}$ ampere 트 유지하였고 전위차는 0.01~1.6volt 로 유지하였다 전류 및 전위차

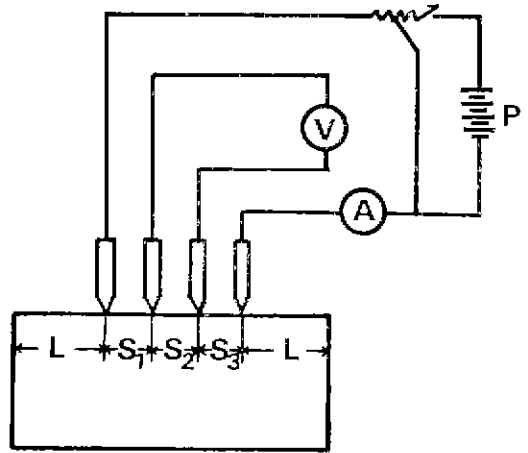


Fig. 1. Measurement circuit of d.c. conductivity and four-probe model.

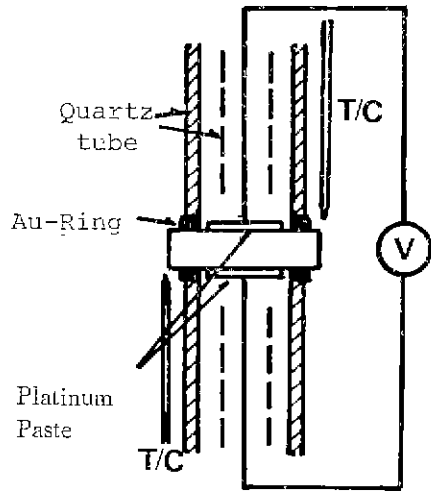
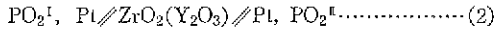


Fig. 2. Schematic diagram of emf measurement with various oxygen partial pressure.

측정을 위한 기구는 각각 Iwatsu SC-7404 및 Trio DL-720 digital multimeter 이었으며 d.c. power source 로는 Takasago GP050-2를 이용하였다. 전도도 측정용 시편은  $2 \times 6 \times 14mm$ 의 크기로 절단하여 연마한다음 초음파 세척하여 측정로내의 온도구배가 일정한 영역에 위치시켰다. 이때 시편과 백금탐침들간의 균일한 접촉을 위하여 백금스프링이 부착된 바스켓을 시편의 고정장치로 이용하여  $500^\circ \sim 1,000^\circ C$ 의 온도범위에서  $20^\circ C$  간격을 두고 측정하였다.

II-6. 기전력 측정

직경 30mm의 원판형시편을 Kleitz의 장치<sup>6)</sup>를 참조하여(Fig. 2) 다음의 갈바니전지식에 다른 기전력특성을 조사하였다.



시편은 표면을 잘 연마하여 다공성의 백금전극과 백금선을 부착시킨뒤 전위계와 연결하였다. 표준산소분압,  $PO_2^{II}$ 는 공기를 이용하였으며  $H_2-CO_2$  혼합기체를 이용하여<sup>7)</sup> 산소분압,  $PO_2^I$ 을 조절하였다. 시편과 기체 송출관과의 결합부분에는 송출기체의 누설을 방지하기 위하여 Au O-Ring을 삽입하였다.

III. 결과 및 고찰

III-1. 소결 및 안정도

조성 및 소결온도에 따른 밀도와 흡수율을 Fig. 3과 Fig. 4에 각각 나타내었다.  $Y_2O_3$ 의 함량이 증가할수록 소결밀도는 감소하고 있으나 최소의 흡수율은 ZY8에서 관찰되었다.  $ZrO_2-Y_2O_3$  상태<sup>8)</sup>에 의하면 ZY8은 단일상으로된 형석형 입방정영역의 경계부근에 해당되는 조성으로 소성온도가 1,650°, 1,700°C에서 현저한 흡수율감소를 나타낸것으로 볼때 지르코니아 고용체는 입방정 단일상의 고상전상에서 급격한 치밀화 현상이 일어난 것을 알수있다.

Fig. 5와 Table 1에는 ZY8시편의 소성온도와 소성유지시간에 따른 물성변화를 나타내었다. 소성온도가

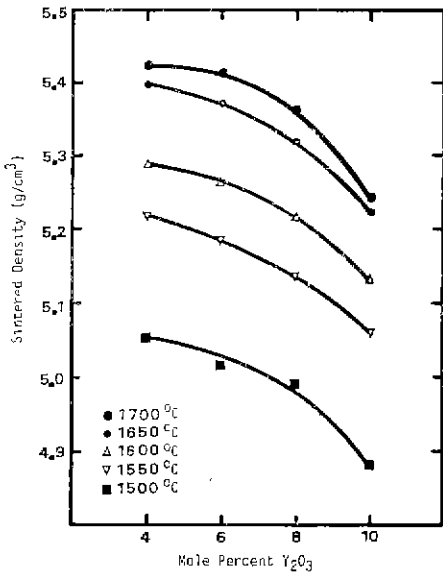


Fig. 3. Sintered density as a function of  $Y_2O_3$  content with various firing temperatures for 8 hrs.

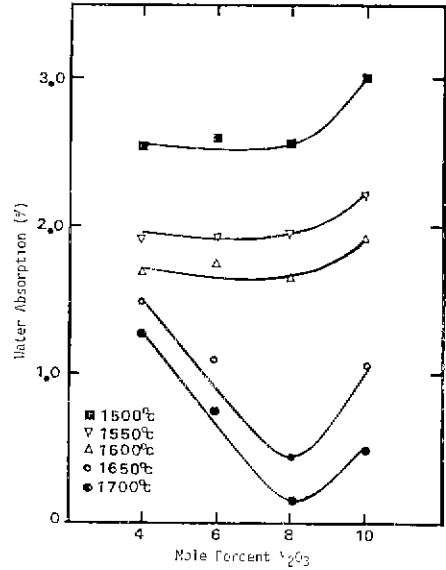


Fig. 4. Water absorption as a function of  $Y_2O_3$  content with various firing temperatures for 8 hrs.

1,600°C에서 1,650°C로 변할때 급격한 기공률 감소와 적임장도 증가를 보였는데 이와같은 현상은 소성유지시간이 4시간에서 8시간으로 변할때에도 일어났다. 이와같이 급격히 치밀화되는 현상은 기공의 힘겨한 감소에 의한 요인외에, 부분안정화 되었던 ZY8고용체가 이영역에서 입방정상으로 완전안정화 되었기 때문으로 사르된다. Fig. 6에 단사정상과 입방정상으로 부분안정화 되었던 결정구조가 정석형 입방정상으로 모두 전이하고 있음을 확인할 수 있으며 Fig. 7의 SEM 사진은 이와같은 기공 감소를 보여주고 있다.

$ZrO_2-Y_2O_3$  고용체의 소성온도 변화에 따른 입방정들의 변화를 Table 2에 실었다. ZY4, ZY6은 1,700°C에서도 완전안정화 되지 못하고 있으며 ZY8, ZY10은 1,650°C가 되어야 완전안정화 될수 있음을 알수있다.

Table 1. Physical Properties of ZY8 Specimen Fired at 1,650°C with Various Soaking Time.

Soaking time(hr)	2	4	8	12	16
A. D. (g/cm <sup>3</sup> )	5.76	5.75	5.46	5.44	5.42
A. P. (%)	10.97	9.64	2.44	0.51	0.60
MOR(MPa)	39	34	129	117	130
F. C. P. *(%)	94.1	95.8	100	100	100

\* fraction of cubic phase.

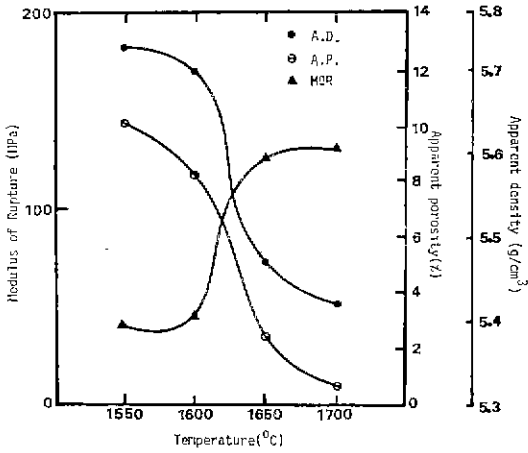
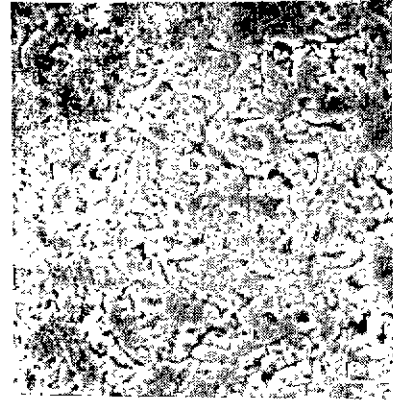


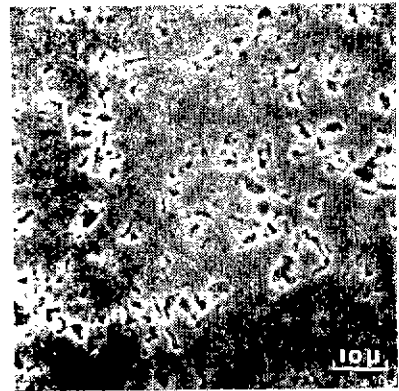
Fig. 5. MOR, apparent porosity and apparent density of 8 mole %  $Y_2O_3$ -stabilized zirconia fired at various temperatures for 8 hrs.

Table 2. Fraction of Cubic Phase of the  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  Solid Solution Fired at Various Temperatures for 8 hrs

Firing temp. (°C)	1,550	1,600	1,650	1,700
ZY4	78.2	79.7	83.3	82.0
ZY6	87.2	91.5	94.8	97.4
ZY8	93.6	95.5	100	100
ZY10	96.5	97.7	100	100



(a)



(b)

Fig. 7. Scanning electron micrographs of 8 mole %  $Y_2O_3$ -stabilized zirconia samples; (a) fired at 1650°C-4 hr, (b) 1650°C-8 hr.

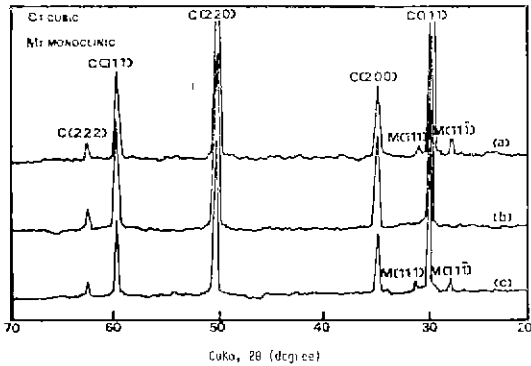


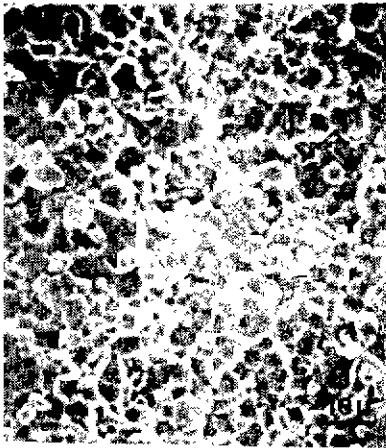
Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the 8m/o  $Y_2O_3$ -stabilized zirconia fired at (a) 1650°C-4 hrs, (b) 1650°C-8 hrs, (c) 1600°C-8 hrs.

적밀강도와 기공률은 반비례적 관저임을 확인 할 수 있었으나(Fig. 5) 석립강도는 본실험 범위에서 완전한 정화된 ZY8, ZY10 시편이 부분안정화된 ZY4, ZY6에 비하여 공허 약 3 배정도의 높은값을 나타내었다. 이는 소성한 시편을 토빙할때 시편내의 경방정상들이 단사정상들로 전이되면서 형성된 미세균열에 의한것으로 여겨지는데<sup>9)</sup>, 실제 Fig. 8의 파단면 사진에서 보는 바와같이 ZY4는 intergranular, ZY8은 transgranular한 파괴형상을 나타내고 있다 따라서 적밀강도는 기공률보다도 소성시 형성된 미세균열에 의해 일차적으로 영향을 받은 것으로 판단된다.

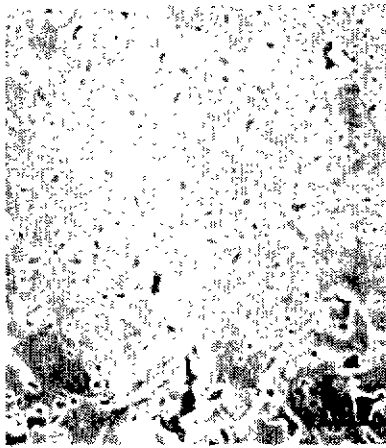
III-2. 전기전도도

각 조성에 대한 전기전도도는 다음의 아레니우스식으로 나타낼수 있다.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-Q/kT) \dots\dots\dots (3)$$



(a)



(b)

Fig. 8. Fracture surfaces of the  $Y_2O_3$ -stabilized zirconia samples fired at  $1650^\circ C$  for 16hrs; (a) ZY4, (b) ZY8

여기서  $\sigma$ 는 전기전도도 [ $Ohm^{-1}\cdot cm^{-1}$ ],  $Q$ 는 활성화 에너지,  $k$ 는 볼츠만상수,  $T$ 는 절대온도,  $\sigma_0$ 는 독립 상수이며,  $Q$ 와  $\sigma_0$ 는 안정화지르코니아의 조성에 따라 변한다. Fig. 9의 전기전도도의 온도의존성 결과에 의하면 ZY8에서 최대의 전기전도도를 나타내고 있는데 이것은 전도도의 최대치는 협착형 임관정 영역의 저농도측 상경계와 일치한다는 다른 연구자들<sup>10-12</sup>의 보고와 잘맞고 있다. 임관정 단일상으로된 조성(ZY8, ZY10)이 경방정과 임관정으로된 조성(ZY4, ZY6)에 비하여 약 10배 정도의 높은 전기전도도를 나타내고 있어 지르코니아 고체 전해질의 전기전도도는 완전안정화시

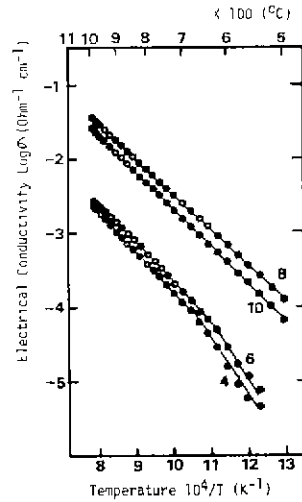


Fig. 9. Electrical conductivity vs. reciprocal temperature for various compositions in the system  $ZrO_2-Y_2O_3$  fired at  $1650^\circ C$  for 16hrs. (Numbers near the curves denote m/o  $Y_2O_3$ )

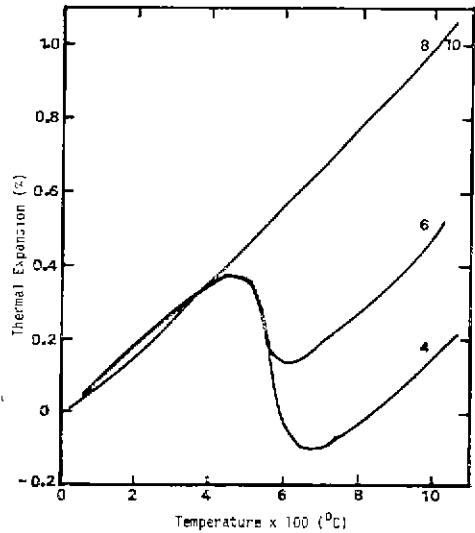


Fig. 10. Thermal expansion curves of the  $Y_2O_3$ -stabilized zirconia. (Numbers near the curves denote m/o  $Y_2O_3$ ).

킨것이 훨씬 우수함을 알 수 있다.  $Y_2O_3$ 의 함량이 증가할수록 생성될 산소이온 공격자는 식(4)에 의하여  $Y_2O_3 \rightarrow 2Y'_{Zr} + 3O_0 + V_0 \dots \dots \dots (4)$  증가하게 될것이므로 이온전도에 의한 전기전도도가 향상될 것으로 예상되나 ZY10이 ZY8에 비하여 낮은

**Table 3.** Activation Energies for Zirconia-Yttria Solid Solution

Composition (m/o Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Activation energy (kcal/mol)
4	29.7 <sup>a</sup>
6	24.9 <sup>b</sup>
8	22.2
10	23.7

\* Based on data which  $8 < 10^3/T < 10$  only.

전기전도도를 나타내었다. 이것은 ZY10 이 산소이온 공격자의 수는 증가하였지만 산소이온 공격자들의 interaction 또는 clustering 때문에 산소이온의 이동도가 낮아지는데 기인된 것으로 생각된다<sup>13-14)</sup>.

한편, ZY4, ZY6 의 부분안정화된 시편은 저온영역에서 절도도의 기울기가 변곡되고 있는데 이것은 Fig. 10 의 열팽창곡선에서 볼 때 단사정에서 정방정으로 전이되는 열팽창전이점과 일치되고 있는 것으로 보아 내부구조상의 변화때문으로 여겨진다. Fig. 10 에서 ZY8 과 ZY10 은 입방정상의 열팽창곡선을 보여주고 있는데 이것들의 열팽창계수는  $10.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  이었고 ZY4 및 ZY6 은 약 680°, 620°C 에서 각각 변곡 되었다.

Tangent line 의 기울기로 부터 구해진 고온영역에서의 활성화에너지를 Table 3 에 실었는데 ZY8 에서 22.2kcal/mol 로 최소값을 나타내었다. Strickler 등<sup>12)</sup>은 입방정 고용체에서 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 함량이 증가할수록 활성화에너지가 증가한 이유를 공격자의 ordered phase 의 증가로 설명하고 있다.

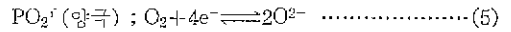
**Table 4.** Measured EMF Data of the ZY Specimen as a Function of Temperature and Air/fuel Ratio (A).

Temp. A	815°C			705°C		
	PO <sub>2</sub> for mixed gas*, (H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> /Ar)	Thermodynamic estimated emf, E <sub>0</sub> (mV)	Measured emf, E(mV)	PO <sub>2</sub> for mixed gas*, (H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> /Ar)	Thermodynamic estimated emf, E <sub>0</sub> (mV)	Measured emf, E(mV)
0.84	~2.5×10 <sup>-17</sup>	860	990	~2×10 <sup>-20</sup>	923	999
0.92	~9×10 <sup>-17</sup>	829	959	~8×10 <sup>-20</sup>	894	985
0.96	~5×10 <sup>-16</sup>	789	929	~5×10 <sup>-19</sup>	855	943
0.98	~1×10 <sup>-15</sup>	773	916	~1×10 <sup>-18</sup>	840	930
1.02	~5×10 <sup>-3</sup>	87	69	~5×10 <sup>-3</sup>	78	60
1.04	~1×10 <sup>-2</sup>	71	51	~1×10 <sup>-2</sup>	64	44
1.12	~5×10 <sup>-2</sup>	33	33	~5×10 <sup>-2</sup>	30	30

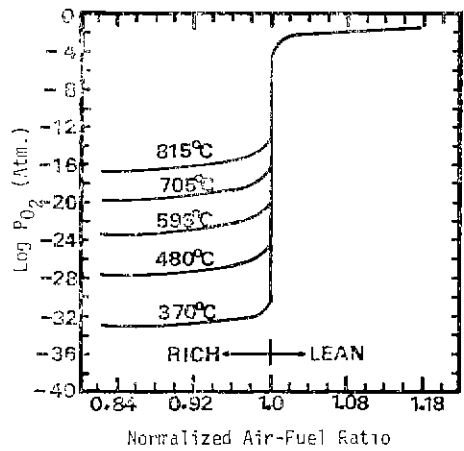
\* Based on Fig. 11.

III-3 기전력

안정화 지르코니아 시편양단에 다공성의 촉매전극을 부착시키면 전극에서 다음의 전기화학반응이 일어난다.



여기서 PO<sub>2</sub><sup>·</sup>는 공기의 산소분압으로 0.2127atm 이며 PO<sub>2</sub><sup>·</sup>는 지동차 공연비대 평형산소분압과의 관계(Fig. 11)에서 얻어진<sup>15)</sup> 공연비의 산소분압이다. 따라서 지르코니아 고체 전해질 양단의 산소농도 차에 의하여 발생되는 기전력은, 즉 이론적 갈바니전위는 다음의 Nernst 식에 의하여 산출된다.



**Fig. 11.** Equilibrium oxygen partial pressure in engine exhaust gas vs. normalized air-fuel ratio.

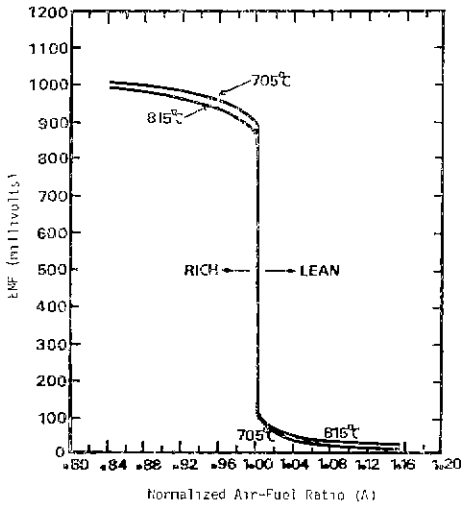


Fig. 12. Experimental galvanic potential of the ZY specimen vs. normalized air-fuel ratio at 705°C & 815°C.

$$EMF = \frac{RT}{4F} \ln \frac{PO_2^R}{PO_2^L} \dots\dots\dots(6)$$

여기서 R은 기체상수, T는 절대온도이고 F는 패라데이 상수이다.

Table 4에 815°C, 705°C 온도에서 각 공연비중의 산소분압에 따른 이론치와 실측치를 비교하였으며 Fig. 12에 이것의 실측기전력을 도시하였다.

Fig. 12에서 횡축의 공연비는 산소과잉률, A를 나타낸것인데, 단일 제조된 ZY 시편의 산소이온수송률이 1 이라면 총축의 기전력은 식(6)에 의하여 산출된 값과 같아야 한다. 측정결과 실측 기전력은 이론치에 비하여 진한구간(rich)에서는 최대 140mV 정도의 높은 값을 얇은구간(lean)에서는 최대 20mV 정도의 낮은 값을 나타내었지만 A=1 부근에서의 급격한 기전력 변화로 인하여 이점에서의 피드백제이가 가능한것으로 판단되었다. 그러나 이론치와 실측치간의 기전력차이는 측정로케의 전기장에 의한 유도기전력 간섭, 분위기조절기체의 혼합비 및 유속률, 시편 상하간의 온도 편차등에 의한 복합적 영향 때문인것으로 생각되나 이중 분위기조절기체의 혼합비가 특히 많은 영향을 미친 것으로 추측된다.

IV. 결론

소결과 동시에 고상반응을 진행시킨 ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 제23권제 1호(1986)

고체전해질 제조결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) ZY4에서 ZY10으로 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 증가할수록 밀도는 감소하였으며 ZY8 조성에서 최소흡수율을 보였다.
- 2) 부분안정화된 ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 입당경의 단일상으로 전이되는 고상선상에서 기공이 급격하게 감소되는 치밀화가 있어났다.
- 3) ZY8의 조성에서 최대의 전기전도도를 보유하고, 활성화에너지는 22.2kcal/mol로 최소치를 나타내었다.

참 고 문 헌

- 1 R Stevens, "An Introduction to Zirconia" written for Magnesium Elektron. Published by Magnesium Elektron (1983).
- 2 K, Kiukkola and C. Wagner, "Measurement on Galvanic Cells Involving Solid Electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, **104**(6) 397-87 (1957).
3. Clark F. Grain, "Phase Relations in the ZrO<sub>2</sub>-MgO System," *J. Am Ceram. Soc.*, **50**(6) 288-90 (1967)
4. H. Nakamura, Y. Nakajima and T. Moriya. "Laboratory Investigation of Oxygen Probe for Low Oxygen Activity Measurement," Nisshin Steel Technical Report No. 45 Dec. 1-8 (1981).
5. L. B. Valdes, "Resistivity Measurements on Germanium for Transistor," Proceeding of the I-R-E, Feb. 420-7 (1954).
6. J. Fouletier, P. Fabry and M. Kleitz, "Electrochemical Semipermeability and the Electrode Microsystem in Solid Oxide Electrolyte Cells," *J Electrochem. Soc.*, **123**(2) 204-13 (1976).
7. Arnulf Muan and E. F. Osborn. "Phase Equilibria Among Oxides in Steelmaking," pp. 49-52 Addison-Wesley Publishing Co. Inc., (1965)
8. V. S. Stubican, R. C. Hink and S. P. Ray, "Phase Equilibria and Ordering in the System ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *J. Am. Ceram Soc.*, **61**(1-2) 17-21 (1978).
9. R Stevens and A. Yuksel, "Grain-Grain Boundary Precipitation Phenomena and Related Mechanical Properties in Dense Mg-PSZ." *Br Ceram. Trans. J.* **83** 146-50 (1984).
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) 276-80 (1963).
11. K. Ando and Y. Oishi, "Phase Equilibrium and Diffusion of Constituent Ions in the Systems of Zirconia Solid Solutions," *Bull. Ceram. Soc. Japan*, **17**(6) 412-21 (1982).
  12. D. W. Strickler and W. G. Carlson, "Ionic Conductivity of Cubic Solid Solution in the System CaO—Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—ZrO<sub>2</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**(3) 122-7 (1964).
  13. Paul Hagenmuller and W. Van Gool, "Solid Electrolytes" pp. 294 Academic press (1978).
  14. D. W. Strickler and W. D. Carlson, "Electrical Conductivity in the ZrO<sub>2</sub>-Rich Region of Several M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Systems." *J. Am. Ceram. Soc.*, **48** (6) 286-9 (1965).
  15. David S. Eddy, "Physical Principles of the Zirconia Exhaust Gas Sensor." *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, VT **23**(4) 125-8 (1974).