

ZrO₂(Y₂O₃)계 세라믹스의 소결성과 전기전도도에 대한 M₂O₃의 영향(I) : ZrO₂-Y₂O₃-Bi₂O₃계 세라믹스

오영제 · 정형진 · 이희수*
한국과학기술원 무기재료연구소
*연세대학교 요업공학과
(1986년 1월 29일 접수)

Effect of M₂O₃ on the Sinterbility and Electrical Conductivity of ZrO₂(Y₂O₃) System (I) : Ceramics of the ZrO₂-Y₂O₃-Bi₂O₃ System

Young-Jei Oh, Hyung-Jin Jung and Hee-Soo Lee*
Inorganic Materials Lab., KAIST
*Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University
(Received February 6, 1986)

ABSTRACT

Ytria-bismuth-stabilized zirconia was investigated with respect to the amount of Bi₂O₃ addition in the range of 0.5 ~ 5 mol% to the base composition of (ZrO₂)_{0.92}(Y₂O₃)_{0.08}. Bismuth was introduced into the material with Bi₂O₃-SiO₂ glasses in order to reduce the evaporation of components.

The sinterbility, evaporation of components, phase formation and microstructure were evaluated depending on the amount of Bi₂O₃-SiO₂ glass addition.

Two probe A. C. conductivity measurement was subjected to all the specimens and the result was discussed on the possible substitution of Bi³⁺ for Zr⁴⁺ and interstitial Si⁴⁺ in the fluorite structure of zirconia crystal thereupon the possible change in the capability of oxygen transference within the material.

It was found that the addition of Bi₂O₃ could improve the sinterbility of material very much while not so much degrading their electrical properties in a certain limit of Bi₂O₃-SiO₂ glass addition so as to be usable as an oxygen sensing material suitable for relative low temperature firing.

I. 서 론

고순도의 안정화지르코니아는 약 1,630°~1,730°C 온도에서의 급격한 입자성장 때문에 소결의 치밀화가 어렵울 뿐만 아니라 약 600°C 이하의 저온에서의 전도도가 비교적 낮다. 따라서 입자성장 억제제로 SiO₂, TiO₂, Fe₂O₃ 및 Al₂O₃ 등을 가하여 치밀화를 기하고 있다.¹⁻² 이때 치밀화는 액상기구에 의하지만 소결온도는 여전히 1,500°C 정도로 높은 편이다.

Takahashi 등은³⁻⁷ 소결온도가 보다 낮으면서도 (< 630°C) 저온에서의 전도도가 안정화지르코니아에 비하여 수배나 큰 안정화 Bi₂O₃계 전해질의 이온전도성에 대하여 보고하고 있다. 그러나 이계의 산소해리율은 약 730°C에서 10⁻³ Pa 이어서 이온도 이상에서는 부식성때문에 백금전극등에 비교적 빨리 반응하므로 고온사용시 이계의 환원성과 부식성을 문제점으로 지적하고 있다.^{6,8}

따라서 Burggraaf 등은⁹⁻¹⁰ 안정화 Bi₂O₃의 저온 소

결성과 고전도성 및 안정화지르코니아의 부식저항성과 저 산소해리압(약 730 °C에서 $< 10^{-3}$ Pa) 등의 장점을 연관시킬 목적으로 ZrO_2 - Y_2O_3 - Bi_2O_3 계에 대하여 연구한 바 있으나 Bi_2O_3 의 심한 휘발성 때문에 일정한 조성의 ZrO_2 - Y_2O_3 - Bi_2O_3 계 세라믹스를 얻지 못하였다.

본보는 ZrO_2 - Y_2O_3 계 고용체에서의 최대의 전도도를 보유하는 8m/o Y_2O_3 - ZrO_2 조성¹¹⁾ Bi_2O_3 성분을 가하되 Bi_2O_3 의 휘발성 억제제를 위하여 Bi_2O_3 - SiO_2 계 유리상으로 첨가한 액상소결체에 대한 전기적 성질과 미세구조를 조사하여 저온소성용 산소센서 및 연료전지에 대한 적용성을 규명함을 목적으로 한다.

II. 실험

II-1. 출발 물질

최대의 전기전도도를 보유하는 ¹¹⁾ $(ZrO_2)_{0.95}(Y_2O_3)_{0.05}$ (이하 ZY8로 약기함, Toyo-Soda계) 분말을 기본물질로 하였다. 분말 특성은 Table 1과 같으며 입방정상의 완전안정화 지르코니아임을 XRD로서 확인하였다. 유리제조용으로 3N의 Bi_2O_3 (Aldrich제)와 SiO_2 (Junsei제)의 특급시약을 사용하였다.

Table 1. Properties of the ZY8 Powder as Fundamental Starting Material.

| Chemical analysis (w/o) | | | | | | Crystal size (Å) | Specific surface area (m ² /g) |
|-------------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-------------------|--------|------------------|---|
| Y ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Na ₂ O | IGLoss | | |
| 13.25 | 0.077 | 0.007 | 0.006 | 0.006 | 0.5 | 200 | 23 |

II-2. 유리 제조

Bi_2O_3 취급량은 ZY8의 0.5, 1, 2, 3, 4 및 5m/o이며 여기에 SiO_2 를 ZY8양의 0.33w/o를 균일히 가하여 Bi_2O_3 - SiO_2 계 조합물을 조제하였다. 각 배치는 알루미늄이나 도가니 내에서 1,000~1,100 °C, 1시간 정도에서 용융시켜 강판에 유출 급냉시킨 다음 미분쇄하여 325 메시 통과분만을 취하였다. 유리전이온도는 DTA결과 490~580°C 범위내에서 실리커 함량 증가에 따라 상승하였다.

II-3. 시편 제작

각 조합물은 폴리에틸렌 용기내에서 에탄올 존재하에 충분히 습식 혼합시킨 다음 적외선 건조를 하였다. 이를 원판형으로 밀차 일축가압성형 한뒤 140MPa로 재차 등압성형하였다. 소성은 예비실험에서 설정한 1,300 °C, 4시간의 조건으로 실리코너트 가마에서 행하였다. 산소이온수송률 측정용 시편은 30^{mm} × 3^{mm}로,

전기전도도 측정용 시편은 11^{mm} × 4~5^{mm}로 하였다.

II-4. 측정 및 관찰

(1) 기본특성

KS 규격에¹²⁾ 따라 밀도와 흡수율을 측정하였으며, XRD는 CuK_{α} 방사선을 이용하여 주사속도 2θ/min = 1°/min로서 수행하였다. 격자상수 산출을 위하여 고각도 부분의 (331)과 (420)을 이용하였으며 주사속도는 1°/min으로 하였다. 소결시편의 잔존 Bi_2O_3 함량을 시편을 HF 처리하여 실리커 성분을 제거시킨 뒤 잔분을 염산에 용해시켜 AA법으로 정량하였다. 10 °C/min의 가열속도로 DTA/TGA의 열분석을 하였다. 시편을 연마한 뒤 필요한 경우 부식시켜 EDAX장착의 SEM (ISI DS-130)으로 2차상의 생성여부 등 미세구조를 관찰하였으며 이 때 입자크기는 Mendelson 법으로¹³⁾ 구하였다.

(2) 전기전도도

시편 양단에 백금전극을 형성한 뒤 LF Impedance Analyzer (HP 4192A)를 이용하여 1kHz에 대한 공기분위기하의 전기전도도를 500~1,000 °C 범위에서 50 °C 간격으로 측정하되 각 온도에서의 열평형을 유지시킨 다음 측정하였다. 이 때 측정가마내 발열체의 통전으로서 형성될 전자장과 시편을 차폐시키기 위하여 skin depth가 짧은 니켈판으로 시편을 보호한 뒤 접지하였다.

(3) 산소이온수송률

산소이온수송률은 기전력법에¹⁴⁾ 의하여 측정하였다. 이 때 수직형의 기체송출장치¹⁵⁾ 설치한 뒤, 시편과 기체송출용 석영유리관 사이에 Au O-Ring을 끼워 기체의 유출을 방지하였다. 시편 양단에는 다공성의 백금촉매전극을 형성하여 산소기체의 이온화를 도모하였다. O₂-Ar 혼합기체를 이용하여 산소분압을 조절하였으며 공기를 표준산소분압으로 하였다. 혼합기체의 유속은 20 cm/sec로 하였으며 혼합기체는 미리 예열시키는 않았지만 기전력 측정전에 시편과 주위 분위기가 각 온도에서 열평형이 이루어진 다음에 500~1,000°C의 온도 범위에서 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

III-1 기본 특성

결과치는 Table 2와 같다. ZYB계에서, Bi_2O_3 함량(유리상으로 첨가)이 증가할수록 밀도는 감소하며 그중 ZYBO시편은 단미(ZY8)보다 밀도가 크다. 한편 기공률은 단미에 비하여 ZYB계 모두 월등한 감소를 보였다. 따라서 유리상 첨가는 ZrO_2 - Y_2O_3 산화물의 소결온도를 약 300 °C 저하시켰으며 또한 보다 치밀한

Table 2. Physical Properties of the Samples

| Item Sample No. | Composition | | | Apparent density(gr/cm ³) | Apparent porosity (%) | Grain size (μm) | Lattice Constant(nm) |
|---|--|--------------------------------------|------------------------|--|--------------------------|--------------------|-------------------------|
| | (ZrO ₂) _{0.92} (Y ₂ O ₃) _{0.08} (m/o) | Bi ₂ O ₃ (m/o) | SiO ₂ (w/o) | | | | |
| ZY8 | 100 | - | - | 5.81 | 3.01 | 2.6 | 0.5138 |
| ZYB0 | 99.5 | 0.5 | 0.33 | 5.88 | 0.16 | 3.9 | 0.5141 |
| ZYB1 | 99.0 | 1.0 | 0.33 | 5.75 | 0.12 | 4.7 | 0.5147 |
| ZYB2 | 98.0 | 2.0 | 0.33 | 5.53 | 0.20 | 4.3 | 0.5148 |
| ZYB3 | 97.0 | 3.0 | 0.33 | 5.30 | 0.27 | 3.6 | 0.5147 |
| ZYB4 | 96.0 | 4.0 | 0.33 | 5.24 | 0.26 | 3.4 | 0.5153 |
| ZYB5 | 95.0 | 5.0 | 0.33 | 5.22 | 0.17 | 3.4 | 0.5153 |
| ZYS | 100 | - | 0.33 | 5.84 | 0.18 | - | 0.5140 |
| ZY8a* | 100 | - | - | 5.77 | 0.19 | 4.6 | - |
| (ZrO ₂) _{90.6} (Y ₂ O ₃) _{8.9} (Bi ₂ O ₃) _{0.5} ** | | | | 5.68 | - | 10.15 | 0.5145 |

* fired at 1,600°C for 4 hrs ** ref # 9.

소결을 가능케 하였다. 이것은 다음과 같은 점으로 보아 유리에 존재하는 Bi³⁺의 일부 휘발과 이로 인한 Bi³⁺의 높은 반응성에 기인된다고 생각된다.

즉, Bi₂O₃는 유리형성에 있어 느슨한 extended structure형을 이루게 한다는 Rawson의¹³⁾ 보고와 Bi₂O₃-SiO₂ 유리형성시 Si⁴⁺와 Bi³⁺이 distorted BiO₆ octahedra에 의해 포위되어 있다고 하는 Rao의¹⁶⁾ 보고 등으로 미루어 볼 때 Bi³⁺이 용이하게 휘발될 수 있으리라 보는데 실제 Table 3에서 Bi₂O₃는 일부 휘발되었으며, 또 Bi₂O₃는 ZrO₂-Y₂O₃-Bi₂O₃ 삼성분계의 소결 중 감소되었는데 이로 인한 reactive phase의 출현이 소결을 촉진시켜 주었다는 Keizer 등의⁹⁾ 보고와도 잘

일치되는 점이다.

소성잔량 결과를 표시한 Table 3에서 보는 바와 같이 시편내의 Bi₂O₃ 함량에 대한 이론치와 AA에 의한 실측치와의 차이는 전체무게 감량의 차와 일치하고 있지 않다. 이는 Bi₂O₃를 유리화 하였을지라도 역시 약간의 휘발을 면치 못함을 알 수 있는데, 다만 Bi₂O₃ 형태보다는 Bi³⁺형태로 휘발하기 때문에 남아있는 산소가 전체무게 감량을 감소시켜주는 역할을 한 것으로 생각된다.

그중 ZYB5의 경우를 보면, Bi₂O₃를 SiO₂로 유리화 하였을 때에는 5.5 w/o의 전체무게 감량을 보였으나 예비실험 결과 Bi₂O₃를 단독으로 첨가하였을 때에는 약 14.3 w/o의 전체무게 감량을 보여 결국 유리화로서의 첨가가 실제 60% 정도의 무게감량 억제효과를 나타냄을 알 수 있었다. (ZYB0의 경우 약 80%이었음) 그러나 소정의 온도로 일단 소결된 분말의 DTA/TGA 열분석 결과 1,000°C까지는 발열 또는 흡열 피크나 무게감량도 없었으므로 실제 산소센서로 사용시 상기 온도내에서는 Bi₂O₃ 휘발에 의한 문제점은 없을 것으로 추측된다.

XRD 결과 ZYB계 시편은 Keizer 등이⁹⁾ ZrO₂-Y₂O₃-Bi₂O₃계에 대하여 보고한 단사정 ZrO₂의 출현과는 달리 모두 형석형 입방정상 피크만이 검출되었으며 격자상수는 단미에 비하여 Bi₂O₃의 함량이 증가할수록 체계적으로 증가 추세를 보였는데 이는 유리중에서 유리된 Bi³⁺가 Zr⁴⁺ 또는 Y³⁺보다 이온반지름이 크므로 입방정 격자내에 용해되어 있음을 의미하나 이것의 pa-

Table 3. Weight Loss and Bi₂O₃ Content of the Specimens Fired at 1,300°C for 4 hrs.

| Item Samples | Total weight loss | Bi ₂ O ₃ content remained (W/O) | | |
|-----------------|----------------------|---|----------|------------|
| | | Calculated | Observed | Difference |
| ZY8 | 1.4 | - | - | - |
| ZYB0 | 1.8 | 1.74 | 1.25 | -0.49 |
| ZYB1 | 1.9 | 3.45 | 2.40 | -1.05 |
| ZYB2 | 3.2 | 6.73 | 4.29 | -2.44 |
| ZYB3 | 4.2 | 9.85 | 5.74 | -4.11 |
| ZYB4 | 4.8 | 12.83 | 7.00 | -5.83 |
| ZYB5 | 5.5 | 15.68 | 8.84 | -6.84 |

parameter 가 Vegard's law에 따르지 않는 것은 Bi³⁺의 일부 휘발폐분이라고 여겨진다.

Table 2에서 보면 시편의 평균입경은 Bi₂O₃ 함량이 0.5, 1 m/o (ZYBO, ZYB1)까지는 증가하다가 2.0 m/o 부터는 감소하였는데 Bi₂O₃ 만을 단독으로 첨가하였을 때 보다 입자성장이 상당히 억제되었다. Fig.1의 SEM 사진에서 보듯이 단미의 것은 완전안정화 지르코니아 소결체에서 전형적으로 나타나는 transgranular 한 파면을 보이나, 유리 첨가의 액상소결의 것은 intergranular 한 형상을 보여주고 있다. 특히 5.0 m/o 첨가의 ZYB5 시편은 입계에 유리상으로 보이는 2차상들이 상당히 많이 분리되어 있는데 이러한 2차상들은 유리상의 양이 증가할수록 증가하였다.

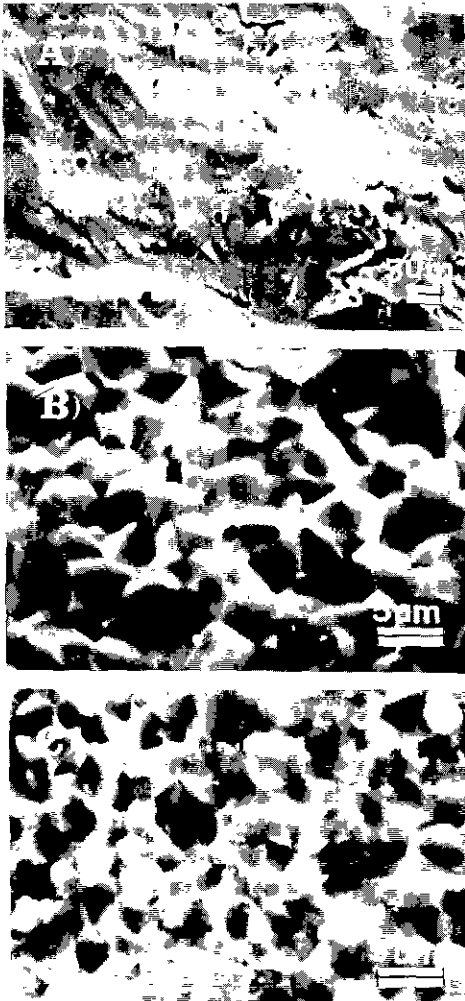


Fig. 1. SEM photographs of fracture surface of the samples ; A) ZY8a, B) ZYB0, C) ZYB5.

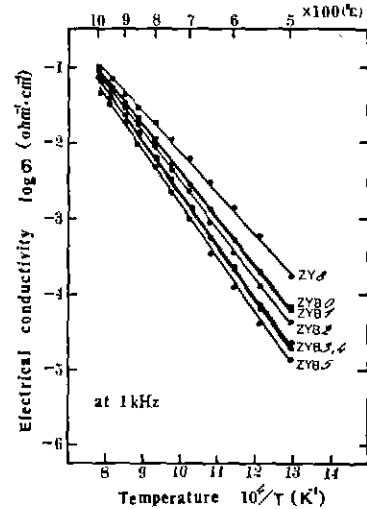


Fig. 2. Electrical conductivity vs. reciprocal temperature for the specimens fired at 1,300°C.

III - 2. 전기전도도

전기전도도 결과는 Fig. 2와 같다. 측정범위에서의 전기전도도는 아레니우스식 $\sigma = \sigma_0 \exp(-Q/RT)$ 에 따르며 이것의 활성화에너지는 Table 4와 같다. 여기서 보는 바와 같이 유리의 첨가량이 증가할수록 전기전도도는 감소하였으며 활성화에너지는 증가하였다. 이와 같은 경향을 나타내는 원인은 새가지로 추정할 수 있는데 첫째는, 유리 첨가로 인하여 입계에 형성된 유리상 및 이것의 분리에 의한 grainboundary effect 이며 이것이 주된 영향을 미친다고 생각된다. Fig. 3에 이와 같은 분리현상의 대표적 예를 나타냈었는데 그림에서의 EDAX 분석용 시편은 다이아몬드 웨이스트를 사용하여 1 μm까지 잘 연마한 뒤 입자내부와 입계에서 방출되는 X-선 변화를 관찰한 것으로서 ZYB5 시편의 EDAX 자료에 의한 원소 조성을 Table 5에 실었다. Fig. 3의 region A의 분석결과 입계에 존재하는 2차상은 bismuth-silicate 성분이며, Bi 및 Si 원소가 입자내부까지 확산되어 있음이 확인되었다. 그러나 ZrKα 피크와 YKα 피크는 근접되어 있고 시편의 평균 입경이 3.4 μm 정도이므로 Table 5의 값은 대부분 정성적으로 봄이 타당하다.

둘째로는 망목구조내 남아있던 Si⁴⁺가 침입형자리에 들어가는 것과 관계가 있는 것으로 여겨진다. 즉 SiO₂는 Kröger 표기에 의하면 다음 두가지 형태로 표시할 수 있다.

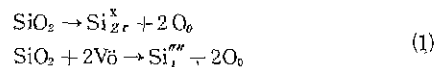
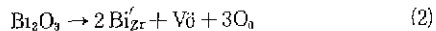


Table 4. Activation Energies for the Specimens.

| Composition | Activation energy (K ³ /mol) |
|-------------|--|
| ZY8 | 101.8 |
| ZYB0 | 116.4 |
| ZYB1 | 117.0 |
| ZYB2 | 124.3 |
| ZYB3 | 129.4 |
| ZYB4 | 131.1 |
| ZYB5 | 135.2 |

다시말해 Zr⁴⁺ 격자자리에 Si⁴⁺가 치환되거나 Si⁴⁺가 침입형자리에 들어가 산소이온공격자를 감소시키면서 4개의 effective negative charge를 형성시키는 경우인데 Si⁴⁺은 Zr⁴⁺ 또는 Y³⁺에 비하여 이온반지름이 상당히 작으므로 Si⁴⁺은 거의 침입형자리에 들어갈 것으로 본다. 따라서 ZY8 자체를 산소이온공격자가 우세한 n형으로 간주한다면 산소이온공격자의 수는 감소하여 전기전도도는 저하한다.

세제로 미취발된 Bi³⁺들이 Zr 주격자내에서 치환된 것을 예상할 수 있다.



이것은 산소이온의 공격자가 생성됨으로 말미암아 전

Table 5. EDAX Analysis of Grain and Grainboundary Composition of the ZYB5 (from Fig.3)

| Element | Grain (point A) | | | | Grain-boundary (point B) | | | |
|-------------------|-----------------|-------|--------------------------------|------------|--------------------------|-------|--------------------------------|------------|
| | W/O | A/O | Oxide | Equiv. w/o | W/O | A/O | Oxide | Equiv. w/o |
| Zr K _α | 79.67 | 74.33 | ZrO ₂ | 76.61 | 38.20 | 41.44 | ZrO ₂ | 39.71 |
| Bi L _α | 4.65 | 1.96 | Bi ₂ O ₃ | 3.94 | 46.97 | 22.24 | Bi ₂ O ₃ | 40.30 |
| Y K _α | 15.83 | 15.68 | Y ₂ O ₃ | 15.28 | 6.61 | 7.36 | Y ₂ O ₃ | 6.46 |
| Si K _α | 2.56 | 8.03 | SiO ₂ | 4.17 | 8.22 | 28.96 | SiO ₂ | 13.53 |

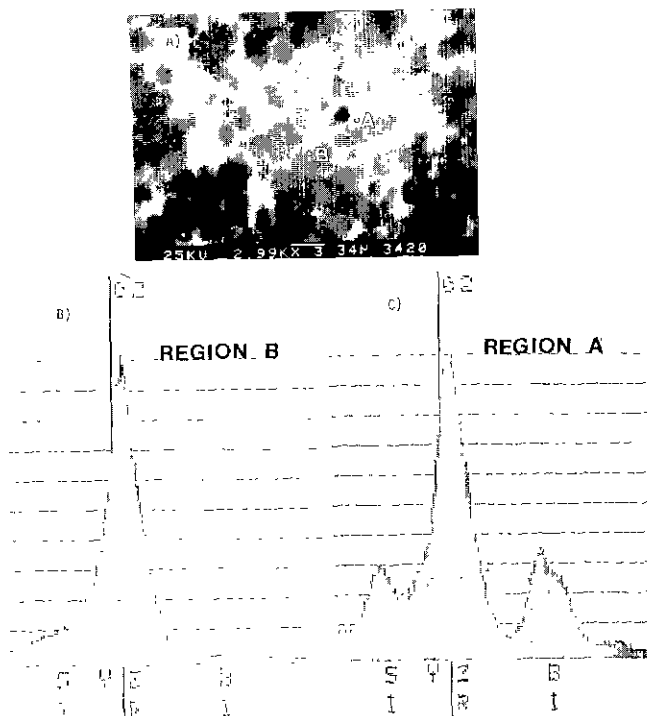
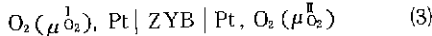


Fig. 3. (ZrO₂)_{0.92}(Y₂O₃)_{0.08} sample containing 5m/o bismuth-silicate glass; A) SEM photograph of polished surface, and EDAX spectra of B) region B, C) region A.

기전도도가 증가되는 경우이다. SEM사진 관찰시 유리양 증가에 따라 관찰된 2차상의 양은 매우 커 현저한 전기전도도 감소가 예상되었으나 Fig. 2의 전기전도도 감소 현상이 완만한 것은 (2)식에서 생성된 V_0 가 상기 두가지 요인에 의한 전도도 감소를 일부 상쇄시켜 준 것으로 추측된다.

III-3. 산소이온수송률

본 실험에 의한 산소농도전지의 이론적 배경은 다음과 같다.¹⁷⁾



이때 양단의 기전력, E는

$$E = \frac{1}{4F} \int \mu_{O_2}^{II} t_i \cdot d\mu_{O_2} \quad (4)$$

로 되는데 여기서 μ_{O_2} 는 산소의 화학포텐셜이고, F는 패라데이 상수이다. (4)식에서 산소이온수송률, $t_i = 1$ 일 때,

$$E P = \frac{t_i}{4F} (\mu_{O_2}^{II} - \mu_{O_2}^I) - (\mu_{O_2}^I - \mu_{O_2}^{II}) \\ = t_i \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}^{II}}{P_{O_2}^I} \quad (5)$$

가 된다. 여기서 $\mu_{O_2}^I$ 는 산소의 표준화학포텐셜이고 $P_{O_2}^I$ 과 $P_{O_2}^{II}$ 는 양전극간의 산소분압이다.

산소이온수송률 결과는 Fig. 4와 같다. ZY8 시편은 소성온도에 무관하게 거의 1.0의 산소이온수송률을 나타냈으나 유리양이 증가할수록 산소이온수송률은 감소하였다. Fig. 4에서 특히 주목할만한 점은 ZYB0 시편의 경우 700 °C 이상의 온도에서는 산소이온수송률, $t_i > 0.99$ 로 이론치에 거의 접근하고 있어 저온소성용 산소센서 소자로서 적합하다는 점이다. 모든 시편은 700 °C 이하의 온도에서는 산소이온수송률이 급격히 감소되고 있는데 이와 같은 비이상전위현상(non-

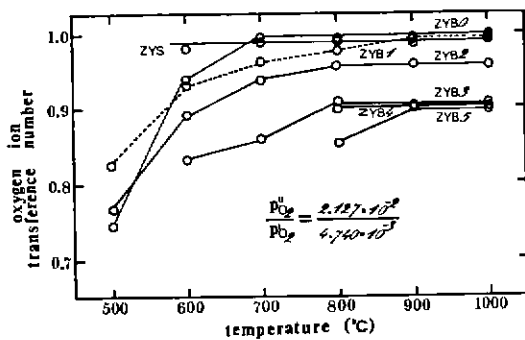


Fig. 4. Transport number versus temperature for the specimens fired at 1,300°C.

ideal behaviour)은 시편과 전극간의 전기 화학적과정 또는 비평형화학적반응 때문으로 여겨지는데 Franklin¹⁸⁾과 Brook 등은¹⁹⁾ ZrO₂-CaO계에 대하여 유사한 전극효과를 보고한 바 있다.

본 실험에서는 전기전도도의 산소분압의존성 및 최적 소결조건 등은 규명하지 않았지만, 앞으로 넓은 산소분압 범위에서의 센서 특징이 조사될 것으로 본다.

IV. 결 론

8m/o Y₂O₃-안정화지르코니아에 Bi₂O₃를 유리상으로 첨가한 본 실험 범위내에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 안정화지르코니아는 Bi₂O₃ 첨가로서 300 °C가량 낮은 소성온도에서 치밀화된다.
2. Bi₂O₃ 양이 증가할수록 밀도는 감소하며 입계에 생성되는 2차상은 증가한다.
3. Bismuth-silicate유리에서 유리된 Bi³⁺는 입방정 지르코니아 격자내에서 치환형자리에 Si⁴⁺는 침입형자리에 위치하고 Si⁴⁺는 산소이온공격자 수를 감소시킨다.
4. Bi₂O₃ 양이 증가할수록 전기전도도와 산소이온수송률은 감소하고 활성화에너지는 증가한다.
5. Bi₂O₃는 유리화로 인하여 그 휘발이 약 60~80 % 정도 방지된다.
6. 유리중 Bi₂O₃ 양을 0.5 m/o 첨가하였을때의 산소이온수송률이 > 0.99로서, 고 산소분압에서의 저온소성용 산소센서 소자로서 적합하다.

REFERENCE

1. J. F. Shackelford, P. S. Nicholson and W. W. Smeltzer, "Influence of SiO₂ on Sintering of Partially Stabilized Zirconia," *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **53** (12) 865-7 (1974).
2. K. C. Radford and R. J. Bratton, "Zirconia Electrolyte Cells," *J. Mater. Sci.*, **14** 59-64 (1979).
3. T. Takahashi, H. Iwahara and Y. Nagai, "High Oxide Ion Conduction in Sintered Bi₂O₃ Containing SrO, CaO or La₂O₃," *J. Appl. Electrochem.* **2** 97-104 (1972).
4. T. Takahashi, H. Iwahara and T. Arao, "High Oxide Ion Conduction in Sintered Oxides of the System Bi₂O₃-Y₂O₃," *ibid.*, **5** 187-95 (1975).
5. T. Takahashi, T. Esaka and H. Iwahara, "Oxide Ion Conduction in the Sintered Oxides of MoO₃-Doped Bi₂O₃," *ibid.*, **7** 31-5 (1977).

6. T. Takahashi, T. Esaka and H. Iwahara, "Conduction in Bi₂O₃-Based Oxide Ion Conductors under Low Oxygen Pressure. I. Current Blackening of the Bi₂O₃-Y₂O₃ Electrolyte", *ibid.*, **7** 299-302 (1977).
7. T. Takahashi, T. Esaka and H. Iwahara, "Conduction in Bi₂O₃-Based Oxide Ion Conductor under Low Oxygen-Pressure. II. Determination of the Partial Electronic Conductivity", *ibid.*, **7** 303-8 (1977).
8. M. J. Verkerk and A. J. Burggraaf, "Free Energy of Formation of Stabilized Bi₂O₃ (FCC) from e.m. f. Measurements", *ibid.*, **10** 677-81(1980).
9. K. Keizer, A. J. Burggraaf and G. De With, "The Effect of Bi₂O₃ on the Electrical and Mechanical Properties of ZrO₂-Y₂O₃ Ceramics", *J. Mater. Sci.*, **17** 1095-1102 (1982).
10. M. J. Verk, A. J. A. Winnubst and A. J. Burggraaf, "Effect of Impurities on Sintering and Conductivity of Ytria-Stabilized Zirconia", *ibid.*, **17** 3113-22 (1982).
11. 정 형진, 오 영제, "이트리아를 함유한 지르코니아 고체 전해질의 물리적 전기적 특성", 본지, **23** (1)13~20 (1986).
12. 한국 공업 규격 KS L 3114 (1977).
13. Mel. I. Mendelson, "Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** (8) 443-6 (1969).
14. 清山 哲郎, 塩川 二朗, 鈴木 周一, 笛水 和雄, "化學センサーその基礎と應用", pp.135-143, 講談社 (1982).
15. H. Rawson, "Inorganic Glass-Forming System", pp. 203-6, Academic Press, London & New York (1967).
16. Bh. V. Janakirama Rao, "Dielectric Properties of Glass in the System Bi₂O₃-CdO-SiO₂, Bi₂O₃-CdO-BiO₃ and Bi₂O₃-CdO-GeO₂ and Their Relation to the Structure of Glass", *J. Am. Ceram. Soc.*, **45** (11) 555-63(1962)
17. 齊藤 安俊, "安定化ジルコニアの電気傳導と酸素センサー", *ジルコニアセラミックス* **1** pp.109-125.
18. A. D. Franklin, "Electrode Effects in the Measurement of Ionic Conductivity", *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** (11-12) 465-73 (1975).
19. R. J. Brook, W. L. Pelzmann and F. A. Kröger, "Platinum Electrodes and Calcia-Stabilized Zirconia," *J. Electrochem. Soc.*, **118** (2) 185-92 (1971).