

論文 90-27-9-14

TiO₂를 添加한 安定化 지르코니아의 電氣傳導特性

(Electrical Conductivity Characteristics of Stabilized Zirconia added with Titania)

李 濟 遠*, 朴 昌 燁**

(Jae Won Lee and Chang Yub Park)

要 約

산소 센서의 소재로 사용되는 安定化 zirconia (ZrO₂+8mol% Y₂O₃)에 TiO₂를 0.02wt%, 0.05wt% 0.1wt%를 각각 添加하여 제조된 燒結體의 微細構造 및 電氣傳導特性을 고찰하였다. TiO₂첨가에 의한 결정상의 변화는 없었으며 기공세거에 따른 치밀화로 이론밀도 97% 이상의 균질한 소결체를 얻었다. 0.02wt%의 TiO₂를 첨가하였을 때 5.91g/cm³인 가장 높은 밀도이었다. 이때의 전기전도도 및 전해질 영역의 하한값이 각각 0.293(Ω·cm)⁻¹, 4×10⁻²⁸atm(1,100°C의 온도조건)이었다. 이는 TiO₂가 첨가되지 않은 경우의 전기전도도 0.107(Ω·cm)⁻¹, Pn값 1.5×10⁻²⁷atm(동일조건)에 비해 높은 전기전도도 및 넓은 전해질 영역을 나타내었다.

Abstract

The microstructure and electrical conductivity characteristics were examined for the Yttria Stabilized Zirconia that were added Titania with the concentration of 0.02 wt%, 0.05 wt% and 0.1 wt%.

The stabilized cubic phase had not been changed. The obtained density of the sintered body was higher than 97% of the theoretical density as the grain growth and pore removal. And the highest density of 5.91g/cm³ was obtained for 0.02 wt% addition of TiO₂.

When 0.02 wt% TiO₂ was added to YSZ, the electrical conductivity was 0.293 (Ω·cm)⁻¹ and the limit of electrolyte regime Pn was 4x 10⁻²⁸ atm. at 1,100°C, respectively. Those were improved value compared with the electrical conductivity 0.107 (Ω·cm)⁻¹ and Pn 1.5 x 10⁻²⁷ atm. without adding TiO₂.

I. 서 론

산소센서는 외부의 산소함량 변화에 대해 전해질

적 특성이 변화하는 성질을 이용한 것으로, 산소분압(원인)의 변화에 대한 전해질특성치(결과)가 변화함을 이용하는 소자이며 이것이 서로 1차관계에 있을 때 우수한 센서로서의 조건을 갖고 있다고 할 수 있다. 그러나 실제적으로 산소 분압의 변화뿐만 아니라 온도, 조성 등 열역학적 독립변수에 의하여도 영향을 받게 된다.

전해질적 특성은 산소이온에 의한 이온전도 특성

*正會員, 雙龍洋灰(株) 調査開發部

(Dept. of R&D, Ssangyong Cement)

**正會員, 延世大學校 電氣工學科

(Dept. of Electrical Eng., Yonsei Univ.)

接受日字: 1989年 10月 29日

을 나타내는 것으로, 성능이 우수한 센서가 되기 위해서는 감지소자의 조적이 치밀하고 열충격에 강하며, 넓은 범위의 산소분압에서 산소이온 수송율이 거의 1이어야 한다.

산소 센서의 소재는 주로, 안정화 zirconia를 사용하며 이 소재는 순수 ZrO₂에 Y₂O₃, CaO 등을 첨가하여 입방정계의 고용체로 안정화 시켜, 내열 충격성을 향상시키고 산소이온 공격자를 형성하는 구조로 만든다. 이때 고체 전해질이 갈바니 전지를 형성하며 산소이온 공격자가 산소분압이 높은쪽(양극)에서 낮은쪽으로 이동하므로 도전성이 나타나게 된다. 특히 지르코니아의 특성중 전해질영역은 고체전해질 제조시 첨가되는 불순물에 의해 많은 영향을 받으며 SiO₂를 불순물로 첨가했을 경우는 n형 반도체특성이 나타나는 것으로 알려져 있다.

TiO₂를 첨가하는 경우는 Ti와 Zr의 치환고용량이 4 atm%¹¹ 정도이며, TiO₂와 ZrO₂의 2상 사이의 고용성 및 상전이에 주는 영향에 대한 보고가 있으나 불순물로서 TiO₂가 지르코니아 고체전해질에 주는 영향에 대한 연구는 없었다.

본 실험은 concentration cell type 산소 센서용으로 제조한 안정화 지르코니아(8 mol% Y₂O₃+ZrO₂)에서 TiO₂를 미량 첨가하여 만든 소결체의 소재특성과 전기전도도 및 전해질 영역에 TiO₂가 미치는 영향을 조사, 분석하였다.

II. 실험 및 측정

1. 시편 제작

본 실험에 사용된 시편은 일반적인 세라믹스의 제조공정을 따랐다. 이 실험에 사용한 원료는 표1과 같으며 TiO₂의 첨가 효과를 보기 위하여 8 mol% Y₂O₃+92 mol% ZrO₂를 기본으로하여 TiO₂를 첨가하지 않은 것과 TiO₂를 0.02wt%, 0.05wt%, 0.10wt% 첨가한 것(이하 Zr0.00Ti, Zr0.02Ti, Zr0.05Ti, Zr0.10Ti이라 칭함)으로 하였다.

각 조성은 증류수를 용매로하여 조성물외의 불순물 혼입을 방지하기 위하여 zirconia jar에서 24시간 혼합시킨후 건조하였다. 건조된 혼합 분말을 $\phi 1/4$ inch \times L150mm의 Tube 및 4mm \times 4mm \times 15mm Bar 형태로 2,000Kg/cm²의 정수압성형(cold isostatic press) 하였으며 전자는 전하 적정법으로 전해질 영역의 하한을 결정하는데 사용하였고 후자는 물리적성질 및 전기전도도 측정용으로 사용하였다.

소결 공기분위기 중에서 super kanthal furnace를 이용하였다. 상온에서 700°C 까지는 3°C/min로 승온

하였고 binder를 제거하기 위하여 700°C에서 1시간 유지하였다. 1,500°C까지 3°C/min 승온하여 2시간 유지후 1,000°C까지는 3°C/min, 상온까지는 5°C/min로 냉각하였다.

표 1. 원료의 화학성분

Table 1. Chemical composition of raw materials.

raw material	순도	주요 impurity	제 조 회 사
8mol% Y ₂ O ₃ 로 안정화된 Zirconia	99.9%	Na ₂ O SiO ₂	Toyosoda Manuf. Co.
TiO ₂	99.9%	Al ₂ O ₃ SiO ₂	Hayasi Chemical
Darvan No.7	-	Na.	R. T Vanderbilt Co.

2. 전기 전도도 측정장치 구성

전기 전도도는 D. C. 4probe 방법¹²으로 측정하였으며 이를 위해 시편을 diamond saw를 이용하여 약 4mm \times 4mm \times 15mm 정도 크기의 시편을 만들었다. 시편 모서리에 거의 균일한 간격으로 4조의 V자 홈(notch)을 얇게 파고, 거기에 0.01 inch 굵기의 백금선을 감아 꼬아서 부착시켜 전극으로 사용하였다. 전극 접촉을 좋게하기 위하여 백금선을 감을 부위에 Pt paste(engelhard 51758)를 바르고 24시간 건조시킨 후 800°C까지 천천히 승온하여 한시간 동안 열처리하였다. 양쪽 끝 전극에는 가해지는 전기장이 균일하게 분포하도록 백금선과 시편 부위를 Pt paste로 발랐다. 시편의 단면적과 내부 사이의 거리는 0.001 mm까지 측정할 수 있는 micrometer를 사용하여 측정하였으며, 한 시편에 대해 7회 이상 반복 측정하여 얻은 평균값을 사용하여 shape factor를 결정하였다. 이때 shape factor는 두 내부 전극사이의 거리(L)를 시편의 단면적(A)으로 나눈 값을 의미한다. 측정장치는 그림 1과 같이 구성하였다.

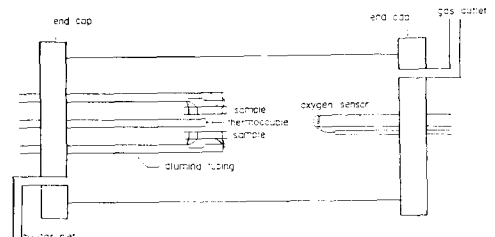


그림 1. 전기전도도 측정장치의 개략도

Fig. 1. Schematic of the electrical conductivity measurement system.

3. 전해질영역의 하한 측정장치 구성

액체 전극으로 용점이 약 1,080°C인 구리(Cu)를 사용하였다. 따라서 본 실험에서 Pn값을 결정할 온도 영역은 구리의 녹는점 이상인 1100°C부터 이며 1300°C까지 측정하였다. 구리 사용량은 약 2g정도였으며 도선으로는 고온 산화에 잘 견디는 stainless steel (Type 316)을 사용하였다. 전하적정 시편의 개략도는 전하 적정 장치도인 그림 2에 나타내었다. 외부 전극으로 사용하는 백금선을 감은 끝부분은 SiC 연마지(600)로 연마하여 ethanol로 조음과 세척하였다. 건조 후 Pt paste(engelhard 51758)를 백금선을 감은 끝부분에 바르고 0.01 inch 백금선을 감았다.

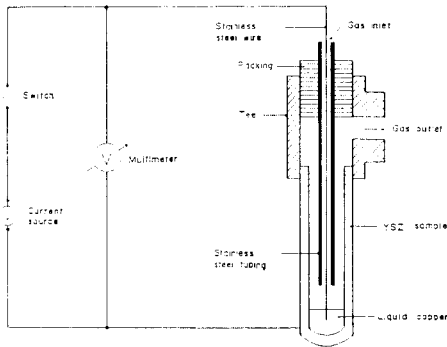


그림 2. 전해질영역 하한 측정장치 개략도
Fig. 2. Schematic of the Pn measurement system.

4. 측 정

1) X선 회절 분석

TiO₂ 첨가량에 따른 결정상의 변화를 관찰하기 위하여 분말법에 의한 X선 회절 분석을 수행하였다. 측정조건은 Cu K α target, Ni filter, 가속전압 40kV, 20 mA, scan speed 4°/min, 500cps 이었으며 사용기기는 philips PW 1712 이었다.

2) 미세구조 관찰

미세구조 관찰을 위하여 소성시편을 1 μ m의 diamond paste를 이용하여 충분히 polishing 시킨후 1,400°C 30 min 동안 thermal etching 하여 가속전압 20kV로 주사현미경을 사용하여 관찰(ISI-DS130)하였다.

3) EDX(energy dispersive x-ray analysis)관찰

TiO₂의 입자간 고용성을 관찰하기 위하여 1 μ m의 diamond paste를 이용하여 충분히 연마된 시편을 Ti에 대한 EDX-mapping 분석(philips EDAX 9100)을 실시하였다.

4) 전기 전도도 측정

준비된 시편을 SiC 발열체로의 온도 균일대에 넣고 온도와 Po₂를 변화시키면서 전도도를 측정하였다. 전기전도도 측정은 D. C. 4-probe 방법을 사용하였다. 측정 온도의 범위는 600°C에서 1300°C까지였으며 1°C의 범위 이내로 조절하였다. 산소 분압은 1기압에서 10⁻⁴ 기압 사이는 O₂와 N₂ 혼합 기체를 이용하여 조절하였고, 그 이하 10⁻²⁰ 기압까지는 CO와 CO₂ 혼합 기체를 사용하여 조절하였다. 이때 혼합 기체의 유량은 120ml/min 정도로 유지하였다. 산소분압은 이트리아 안정화 지르코니아 센서를 사용하여 측정하였으며 식(1)의 Nernst 식을 이용하여 계산하였다.

$$E = -RT/4F \ln \{Po_2/Po_2(\text{ref.})\} \tag{1}$$

본 실험에서는 Po₂(ref.)로 공기(0.21 atm)를 사용하였으며 Po₂는 일정한 혼합비의 기체에 대하여 7회 이상 측정하여 구한 평균값을 사용하였으며 log Po₂의 측정 오차는 약 0.5정도였다.

전기 전도도는 시편의 외부전극을 통하여 전류 I를 흘리면서 내부 전극 양단에 걸리는 전압 강하 V를 측정하여 다음식에 의하여 시편의 전기 전도도를 측정하였다.

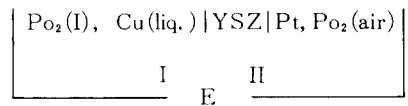
$$\sigma = IL/VA \tag{2}$$

여기서 A : 시편의 단면적
L : 내부 전극 사이의 거리

전원으로는 D. C. current standard를 사용하였으며 내부전극 사이의 전압 강하는 multimeter를 사용하여 측정하였다. 전기 전도도와 측정오차는 시편의 shape factor L/A의 측정 오차에 주로 의존하는데, 본 실험에 사용한 시편의 경우 L/A의 측정 오차는 2.5% 정도였다.

5) 전해질 영역 하한 측정

본 실험에서는 전해질 영역의 하한인 Pn을 전하적정법으로 측정하였다. 전하 적정법 cell의 구조는 다음과 같다.



단자 I과 II사이에서 직류 전류를 인가하여 왼쪽의 구리 액체 속에 녹아있던 산소를 오른쪽으로 뽑아 내면서 순간순간 전원을 끊고 cell(II)의 기전력을 측정한다. 시간이 경과하면 Cu(liq.)/YSZ계면의 산소 분압이 떨어지면서 cell(II)의 기전력 E는 Nernst 식

에 의하여 증가한다. Po₂(I) 이 Pn보다 아주 작아지게 되면, 즉 Po₂(I) ≪ Pn을 만족하면, 기전력은 일정한 값으로 수렴하게 되는데 이 때의 E는

$$E = RT/4F \ln \{Po_2(\text{air})/Pn\} \quad (3)$$

이다. 따라서 cell(II)의 기전력 E로부터 전해질 영역의 하한 Pn을 결정할 수 있다.

인가전류 (titration current)는 대략 100에서 200mA 정도였다. 온도가 센서의 외부로부터 높아질수록 구리 액체속에서의 산소 확산 계수가 커지므로 단위시간에 센서의 외부로부터 구리액체와 YSZ의 계면으로 들어오는 산소양이 많아진다. 그러므로, Po₂(I) 값을 Pn값보다 작아지게 하기 위해서는 약간 더 큰 전류를 인가해야 했다.

기전력 E가 한계값(saturated value)에 이르면 인가전류의 값을 높여도 기전력 E의 값은 거의 증가하지 않는다. 이는 Po₂(I)이 Pn보다 아주 작아졌다는 것을 의미하므로 이 때의 E값을 취하여 식(3)에 대입하여 Pn값을 구한다. E값을 구할때는 전원을 끊고 충분히 짧은 시간(약 1 초)내에 E를 읽어야 한다. 왜냐하면 시간이 경과함에 따라 외부로부터 산소가 구리 액체/YSZ 계면으로 확산되어 들어와 Po₂(I)가 Pn보다 아주 작다는 조건을 만족시키지 않으므로 그때의 기전력 E값은 식(3)에서 요구하는 E값의 조건을 만족하지 않기 때문이다. 기전력을 7회이상 측정하여 평균값을 사용하여 Pn을 구했으며 기전력의 측정오차는 약 2% 정도였다.

III. 결과 및 고찰

1. 밀도 측정

조성변화에 따른 밀도 측정 결과를 표2에 나타내었다.

표 2. 밀도 및 흡수율

Table 2. Physical properties of various specimen.

구 분 / 조 성	Zr 0.00Ti	Zr 0.02Ti	Zr 0.05Ti	Zr 0.10Ti
apparent density (g/Cm ³)	5.84	5.91	5.89	5.84
apparent porosity (%)	0.03<	0.02<	0.02<	0.02<

각조성 모두 1,500°C에서 소결한 결과 각 조성 모두 치밀화가 진행되는 것을 알 수 있으며 TiO₂를 0.02wt% 첨가시 가장 높은 소결밀도를 나타내었다.

각조성 모두 이론밀도의 97% 이상을 나타내어, 산소센서로서 사용시, 산소의 침투성은 나타내지 않을 것으로 생각된다.

2. 결정상

조성변화에 따른 결정상 분석결과를 표3과 그림 3~6에 나타내었다.

표 3. 결정상 분석결과

Table 3. Crystal phase of various specimen.

구 분 / 조 성	Zr 0.00Ti	Zr 0.02Ti	Zr 0.05Ti	Zr 0.10Ti
결 정 상	Cubic	Cubic	Cubic	Cubic
결정립부피(mm ³)	0.1361	0.1359	0.1360	0.1358

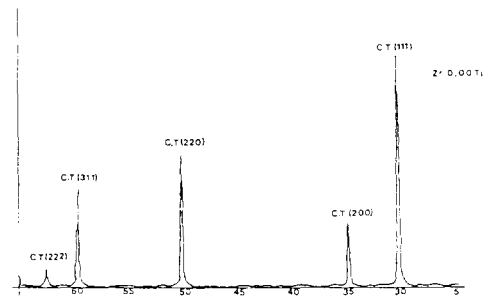


그림 3. XRD 분석 결과 (Zr 0.00 Ti)
Fig. 3. XRD pattern (Zr 0.00 Ti).

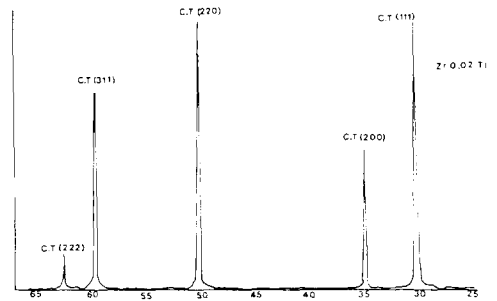


그림 4. XRD 분석 결과 (Zr 0.02 Ti)
Fig. 4. XRD pattern (Zr 0.02 Ti).

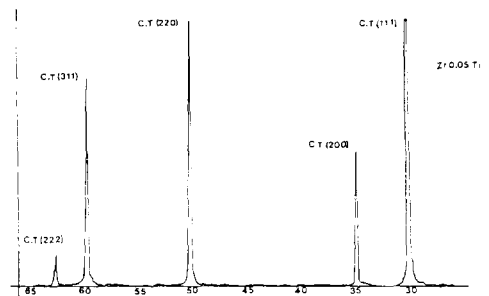


그림 5. XRD 분석 결과 (Zr 0.05 Ti)
Fig. 5. XRD pattern (Zr 0.05 Ti).

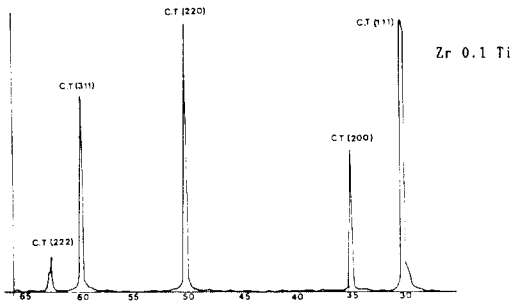


그림 6. XRD 분석결과(Zr 0.10 Ti)
Fig. 6. XRD pattern(Zr 0.10 Ti).

각 조성에 따른 XRD분석 결과 모두 100% cubic phase로 나타났으며 이는 초기 안정화제로 첨가된 Y₂O₃에 의해 안정화된 것이고 TiO₂ 첨가에 따른 결정상의 변화는 찾아볼 수 없었다.

TiO₂ 첨가에 따른 단위정의 체적 변화는 Non-linear least square parameter estimation for lattice geometry function program을 이용하여 측정하였으며 TiO₂ 첨가에 따라 단위정의체적이 감소하며 단위정의 체적 감소는 Ti³⁺(이온반경 1.46 Å)가 Zr⁴⁺(이온반경 1.60 Å)의 두격자 자리에 치환되어 변화된 것이다.

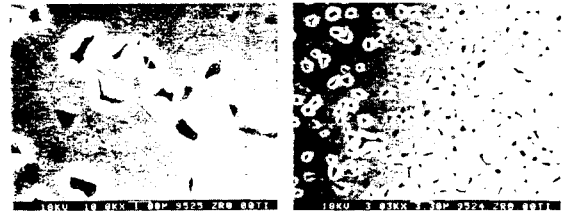
ZrO₂에 TiO₂의 고용한계는 1,500°C에서 16.1±0.2mol%⁴⁾ 정도로 보고되고 있다. Zr 이온격자 자리에 Ti가 치환될 경우 고용한계 내에서 고용체 ZrTiO₄를 생성하나 첨가된 TiO₂의 양이 미량(최대 0.10wt%)인 관계로 XRD 상분석에서 2차 상으로 검출되지 않은 것으로 추정된다.

표 3에 나타난 조성별 TiO₂ 첨가에 따른 단위정의 체적값은 Zr 0.02 Ti 시편의 밀도값이 가장높게 나타나며 Ti 첨가가 많을수록 밀도값이 감소하는 것과 단위정의 체적의 증가와 같은 경향을 나타내고 있는데, Zr 0.10 Ti의 경우 단위정의 체적값이 표준편차의 나머지 값보다 6배 이상 크게 나타났기 때문에 이에 기인한 편차로 추정된다.

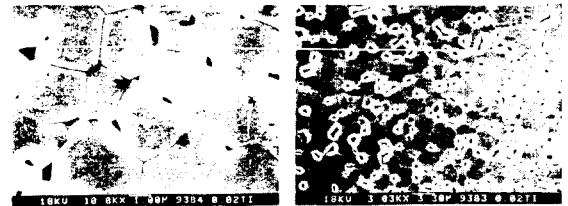
3. 미세구조

각 조성에 따른 미세구조 및 입경변화를 사진 1~ 사진4, 표 4에 나타내었다.

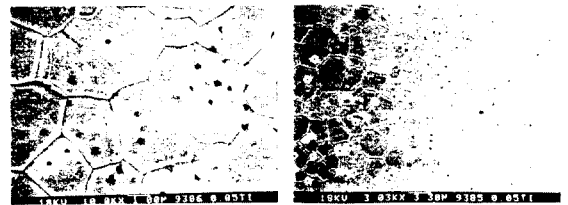
Ti가 첨가되지 않은 조성의 경우 가공이 입계면에 존재하여 치밀화되어 가는 과정에 있음을 알 수 있음을 알 수 있으며, Ti가 첨가된 조성은 치밀화가 많이 진행된 것을 알 수 있다.



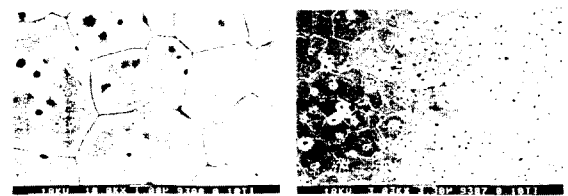
사 진 1. 미세구조(Zr 0.01 Ti)
Photo 1. Micro structure(Zr 0.00 Ti)



사 진 2. 미세구조(Zr 0.02 Ti)
Photo 2. Micro structure(Zr 0.02 Ti).



사 진 3. 미세구조(Zr 0.05 Ti)
Photo 3. Micro structure(Zr 0.05 Ti).



사 진 4. 미세구조(Zr 0.10 Ti)
Photo 4. Micro structure(Zr 0.10 Ti).

표 4. 각 조성에 따른 입경 Size 변화
Table 4. Variation of grain and pore size according to the composition.

구 분/ 조 성	Zr 0.00Ti	Zr 0.02Ti	Zr 0.05Ti	Zr 0.10Ti
Grain Size(μm)	2.68	2.68	3.78	4.19
Pore Size(μm)	0.6~0.8	0.5~0.6	0.2~0.3	0.3~0.4

TiO₂가 소결 촉진제로서 결정립 성장에 기여하여 사진에 나타난 결정립 내부의 검은 부분은 가공이 결정립 내부에 함몰된 것이다.

입경의 크기 변화를 linear intercept technique^[5]으로 계산하였다.

4. EDX 분석

TiO₂ 첨가에 따른 EDX의 Ti mapping한 결과 각 조성에서 불순물로서 TiO₂ 첨가량 변화에 따라 Ti의 mapping spot가 변화하는 것을 알 수 있었으나 TiO₂가 ZrO₂와 고용한계 내에서 고용됨으로 입계면으로 segregation 되는 현상을 찾아볼 수 없었으며 결정내에 균일하게 고용됨을 알 수 있었다.

5. 전기전도도

시편 Zr 0.02 Ti, Zr 0.05 Ti, Zr 0.1 Ti의 산소분압과 온도에 따른 전기전도도는 그림 7, 8과 같다. 각 측정온도에서 전기전도도는 Po₂에 상관없이 일정함을 알 수 있다. 산소분압의 변화에 대하여 전기전도도가 변하지 않는 영역이 전해질 영역이다. 그리고 본 실험에 사용한 시편의 산소분압에 따른 전기전도도를 그림 7에 나타냈으며 측정 온도영역과 Po₂ 범위에서 전해질일 필요조건을 만족함을 알 수 있다.

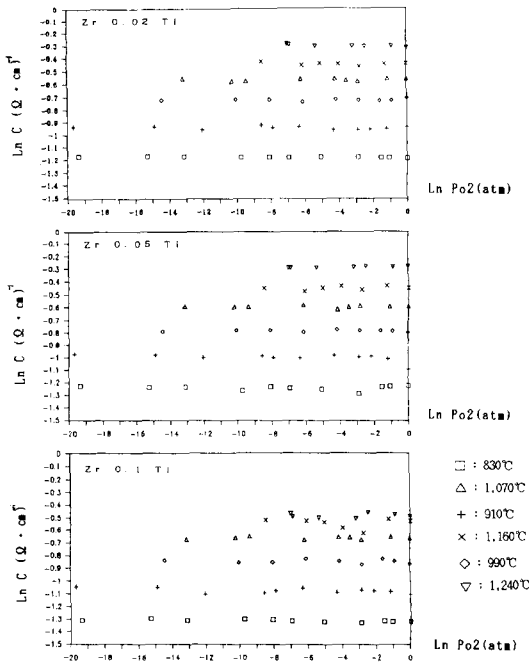
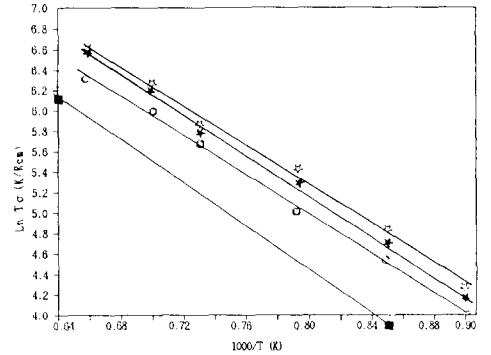


그림 7. 산소분압에 따른 전기전도도 등온선
Fig. 7. Isothermal lines of electrical conductivity according to the oxygen partial pressure.



☆:Zr0.02Ti ★:Zr0.05Ti ○:Zr0.1Ti ■:8YSZ
참고문헌[2]

그림 8. 전기전도도의 온도에 따른 변화
Fig. 8. Variation of electrical conductivity according to the temperature.

전해질 영역내에서 온도에 따른 전기전도도의 변화는 그림 8과 같다. 이 그림을 살펴보면 시편 Zr0.02 Ti, Zr 0.05 Ti, Zr 0.1 Ti의 순서로 전기전도도가 감소함을 알 수 있다.

이는 시편의 미세구조와 연관하여 설명할 수 있다. 즉 표 2에서 알 수 있듯이 TiO₂가 첨가될 때 밀도는 증가하였고, TiO₂ 첨가량이 증가할수록 밀도가 저하되어 이에 따라 전기전도도 역시 감소됨을 알 수 있다.

산소 ion 전도도 σ_i 관계식은 다음과 같다.

$$\ln T\sigma_i = -E_i/kT + \ln\alpha_i \quad (4)$$

측정한 전도도가 전해질영역에서의 산소 ion에 의한 전도도라면 ln Tσ_i는 1/T에 대하여 직선의 관계에 있어야 한다. 그림 8에 나타나 있는 시편의 전기전도도는 각각 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \text{Zr 0.02 Ti : } \ln T\sigma &= (12.99 \pm 0.03) \\ &\quad - (0.82 \pm 0.01 \text{ eV})/kT \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \text{Zr 0.05 Ti : } \ln T\sigma &= (13.15 \pm 0.03) \\ &\quad - (0.81 \pm 0.01 \text{ eV})/kT \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \text{Zr 0.1 Ti : } \ln T\sigma &= (12.85 \pm 0.04) \\ &\quad - (0.80 \pm 0.02 \text{ eV})/kT \end{aligned} \quad (7)$$

입력 data의 수 N=6에 대하여 linear correlation coefficient r은 각각 0.999 이상으로서 관계식을 잘 만족하고 있다. 이 전기전도도를 그림 8에서 Ti가 첨가되지 않은 참고문헌[2]와 비교하여 보았는데 그

경향이 잘 일치하고 있으며, 측정 온도구간에서 전기전도도가 약 0.8 order 정도 높은 값을 보이고 있어 센서소재로서 산소감지 능력이 향상되었음을 알 수 있다.

활성화에너지는 약 0.8 eV이었다.

6. 전해질영역의 하한

그림 2의 측정장치를 사용하여 전원을 인가하고 차단한 직후 기전력E를 측정하여 구한 P_n값을 표 5에 나타내었고 식으로는 다음과 같다.

$$\text{Zr 0.02 Ti : ln } P_n = (29.47 \pm 0.46) - (1.27 \pm 0.07) \times 10^4 / T \quad (8)$$

$$\text{Zr 0.05 Ti : ln } P_n = (37.00 \pm 0.30) - (1.36 \pm 0.05) \times 10^4 / T \quad (9)$$

$$\text{Zr 0.10 Ti : ln } P_n = (54.27 \pm 0.18) - (1.57 \pm 0.02) \times 10^4 / T \quad (10)$$

TiO₂가 첨가되지 않은 참고문헌[2]와의 P_n 값을 비교하여 보았는데, 측정온도구간에서 약 1.5 order 정도의 낮은 값을 보이고 있으며 이는 YSZ의 측정가능한 산소분압의 영역이 확대되었음을 의미한다.

위에서 구한 P_n 값으로 부터 t₁=0.09일때의 Po₂를 구하여 보면 YSZ의 전자에 의한 전기전도도가 커져서 cell(I)의 기전력 E가 Nernst식의 전압 E_w으로부터 벗어나기 시작하는 Po₂는 전해질영역의 하한 P_r 보다 매우 적은 것이므로, 즉 Po₂ << P_r이므로 다음과 같다.

$$\ln P_{O_2} = \ln P_n - 4 \ln \{ (1 - t_1) / t_1 \} \quad (11)$$

식 (11)에 t₁=0.99를 대입하면

$$\ln P_{O_2} (t_1 = 0.99) = \ln P_n + 7.98 \quad (12)$$

따라서 t₁=0.99이상인 실제의 전해질 영역은 P_n보다 약 8order 정도 윗쪽에 위치한다.

IV. 결 론

1. 안정화제인 Y₂O₃에 의해 이루어진 cubic phase의 결정상이 TiO₂ 첨가에 의한 변화는 없었으며 기공제거에 따른 치밀화로 이론밀도 97% 이상의 균질한 소결체를 얻었고 0.02wt%의 TiO₂를 첨가하였을 때 고밀도의 소결체를 얻었다.

2. 산소분압을 변화시키며 전기전도도를 측정할 결과 TiO₂를 0.02wt% 첨가하였을 때의 전기전도도가 0.293(Ω·cm)⁻¹(1, 100°C의 온도)으로 가장 높은값을 보였으며 이는 TiO₂가 첨가되지 않았을 경우의 전기전도도 0.107(Ω·cm)⁻¹에 비해 향상된 값이었다.

3. 전기전도도 측정치를 종합하여 본 결과 일정한 전기전도도 등온선을 나타내었고 이는 산소분압 변화에 따라 전기전도도가 변하지 않는다는 것을 의미하며, TiO₂를 0.02wt% 첨가하였을 경우의 전기전도도 0.293(Ω·cm)⁻¹에 비해 전자전기전도도는 1.3 × 10⁻⁶(Ω·cm)⁻¹(1 ppm Po₂, 1, 100°C 온도)로서 극히 적은 값이었으므로 대부분 이온전도에 의한 전기전도라 할 수 있으며 따라서 고체전해질임을 확인하였다.

4. 전해질영역의 하한인 P_n 값은 TiO₂를 0.02 wt% 첨가한 경우 4 × 10⁻²⁸ atm(1, 100°C 온도)으로 TiO₂가 첨가되지 않은 경우의 1.5 × 10⁻²⁷ atm(동일

표 5. 이온에 의한 전기전도도와 전자에 의한 전기전도도가 같아지는 산소분압 P_n의 온도에 따른 변화

Table 5. Change of partial oxygen pressure P_n according to temperature when the electrical conductivity of ions and electrons are at the same value.

T(°C) K(°) 1,000/T(1/K)	Zr 0.02 Ti P _n log P _n	Zr 0.05 Ti P _n log P _n	Zr 0.10 Ti P _n log P _n
1,100 1,373 0.728332	4.0E-28 -27.4001	5.5E-28 -27.2596	6.0E-28 -27.2218
1,130 1,403 0.712758			1.0E-26 -26.0000
1,167 1,440 0.694444	1.6E-26 -25.7986		
1,180 1,453 0.688231		1.8E-25 -24.7447	
1,200 1,473 0.678886	2.8E-25 -24.5606		3.6E-25 -24.4436
1,231 1,504 0.664893		5.0E-24 -23.3010	
1,280 1,553 0.643915	1.6E-23 -22.8041		5.2E-22 -21.2839
1,300 1,573 0.635727		1.6E-22 -21.7958	

조건)에 비해 낮은 값이므로 전해질영역이 넓어짐을 알 수 있었다.

參 考 文 獻

- [1] Robert Ruh, "Reaction of zirconia and titania at elevated temp," *Journal of American Ceramic Society*, vol. 56 no, 7, pp. 301-307, 1963.
- [2] 김영철 "Electrolytic Characteristic of Yttria Stabilized Zirconia" 서울대 대학원 석사논문. 1988.
- [3] 유한일 "쌍용 산소 센서 소재의 전해질 특성 연구보고서" 1986.
- [4] Michael J. Bammister, "Solubility of TiO₂ in ZrO₂," *Journal of American Ceramic Society*, vol. 69, no. 11, pp. 269-271, 1986.
- [5] J.C. Wursd, "Linear intersect Tech for measuring grain Size in two phase polycrystalline ceramics," *Journal of American Ceramic Society*, vol. 55, no. 2, pp. 109, 1972.
- [6] 정형진, 오영제, "Some physical and electrical properties of zirconia solid electrolyte contained yttria," *Journal of the Korean Ceramic Society*, vol. 23, no. 1, 1986.
- [7] 오영제, 정형진, 이희수, "Effect of M₂O₃ on the sinterbility and electrical conductivity of ZrO₂ (Y₂O₃) system (I, II)," *Journal of the Korean Ceramic Society* vol. 23, no. 3, no. 6, 1986.
- [8] 변수일, "Investigation of high temperature electrical conductivity of CaO-Partially stabilized ZrO₂," *Journal of the Korean Ceramic Society* vol. 16, no. 4, 1979.
- [9] W.J. Fleming and Warren, MI, "Zirconia oxygen sensor an equivalent circuit model," *Society of Automotive Engineer*, pp. 76-90, 1981.
- [10] 齋藤安俊 "安定化 Zirconia の電氣傳導度と酸素 Sensor" in *Zirconia Ceramics* pp.109-125, 1983.

著 者 紹 介



李 濟 遠 (正會員)

1954年 2月 8日生. 1975年 성균관대학교 전기공학과 학사학위 취득. 1989年 연세대학교 산업대학원 전자재료 석사학위 취득. 1977年~현재 쌍용양회 조사개발부 근무중. 주관심분야는 Ceramics를 소재로한 sensor 및 전자부품 분야임.

朴 昌 燁 (正會員)

1935年 2月 13日生. 1958年 연세대학교 전기공학과 학사학위 취득. 1960年 연세대학교 대학원 전기공학과 석사학위 취득. 1973年 동대학원 공학박사 학위 취득. 현재 연세대학교 전기공학과 교수.