

ZrO₂(Y₂O₃)계 세라믹스의 소결성과 전기전도도에 대한 M₂O₃의 영향(Ⅲ) : ZrO₂-Y₂O₃-Ln₂O₃계 세라믹스

오영제 · 정형진 · 이희수*
한국과학기술원 무기재료연구원
*연세대학교 요업공학과
(1987년 2월 2일 접수)

Effect of M₂O₃ on the Sinterbility and Electrical Conductivity of ZrO₂(Y₂O₃) System(Ⅲ) : Ceramics of the ZrO₂-Y₂O₃-Ln₂O₃ System

Young-Jei Oh, Hyung-Jim Jung and Hee-Soo Lee *

Inorganic Materials Lab., KAIST

*Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei Univ.

(Received February 2, 1987)

요 약

8 mol % Y₂O₃-안정화 지르코니아에 이온반지름이 다른 Er₂O₃와 La₂O₃의 희토류산화물들을 0.5~5 mol % 범위에서 고용시킨 ZrO₂-Y₂O₃-Ln₂O₃ (Ln ; Er, La) 3성분계에 대한 소결특성, 상관계 및 복소임피던스법(5Hz~13 MHz)에 의한 2 단자-전기전도도와 산소이온 수송률을 조사하였다. 휘발관계를 검토하기 위하여 1400 °C에서 4 시간 소성시킨 소결체내의 소성후 잔존 Ln₂O₃ 양을 유도결합 플라즈마 방출분광법으로 정량하였는데 실험범위내에서 아래와같은 결론을 얻었다.

1. Ln₂O₃ 양이 증가할수록 전기전도도는 감소하고 활성화에너지는 증가하며, La₂O₃ 첨가시 전기전도도 감소 요인은 입계간 다량 석출된 La₂O₃의 2 차상 때문이다.

2. Ln₂O₃ 양 증가에따라 입계전도도는 Er₂O₃ 경우 1 mol %에서 최대치를 가지나 La₂O₃ 경우는 경향성이 없으며, 부피전도도는 Er₂O₃ 나 La₂O₃ 나 공히 감소한다.

3. 산소이온 수송률은 산소분압이 감소할수록 저하하며 Er₂O₃ 첨가시 4.74×10^{-2} 이상의 산소분압에서 0.97~0.94 이다.

4. 제 3성분의 첨가시 휘발에 의하여 생성된 기공으로 인하여 소결체의 상대밀도는 감소하며, 또 이 휘발량이 클수록 결정크기가 크게 감소한다.

5. Ln₂O₃ 함량 0.5 mol %에서 소결성이 제일 좋으며, 3 mol %까지는 준안정 정방정상을 생성시키며 이로 인하여 강도가 향상된다.

ABSTRACT

Yttria-stabilized zirconia with erbia/lanthana were investigated with respect to the amount of

Ln_2O_3 (Ln; Er, La) addition in the range of 0.5~5 mol% to the base composition of 8 mol% yttria-zirconia.

Following analysis and measurement were adopted for the characterization of synthesized solid electrolyte; phase transformation, lattice parameter, crystallite size, relative density, chemical composition and SEM/EDS. Electrical conductivity by two-probe method versus temperature from 350°C to 800°C and frequency in the range of 5Hz~13MHz by complex impedance method was also conducted together with the determination of oxygen ion transference number by EMF method for the evaluation of their electrical properties.

The results were as following; Electrical conductivity were decreased with increase in Ln_2O_3 content, but their activation energies increased. In the case of La_2O_3 addition, especially, its electrical conductivity was decreased owing to the segregation of second phases at the grain-boundary.

Grain-boundary conductivity of the specimen contained 0.5 mol% Er_2O_3 exhibited a maximum conductivity among the compositions experimented. However, their bulk conductivities decreased in both cases. Oxygen ion transference number was also reduced with decrease in oxygen partial pressure. For example, in the case of Er_2O_3 addition it retained value in the range of 0.97~0.94 above 4.74×10^{-2} in oxygen partial pressure.

With the increase in the quantities of the evaporation of additive components, the crystallite size of stabilized zirconia decreased, and their relative density also reduced owing to the formation of porosity in their matrices. In the case of La_2O_3 the sinterability was improved in the limited amount of addition up to 0.5 mol%, in the same range of addition the strength of sintered bodies were improved perhaps owing to the precipitation of metastable tetragonal phase in the fully stabilized zirconia.

I. 서론

Duwez 등¹⁾에 의하면 희토류산화물들은 지르코니아를 안정화시킬수 있어 정방정상에서 단사정으로의 전이시 7 mol % 정도의 부피팽창에 의한 균열 현상을 제거할 수 있으며 지르코니아가 이트리아로 안정화 되었을때와 거의 비슷한 열적거동을 보인다고 보고하고 있다. 또 이들은 ordered 입방정상인 pyrochlore($\text{Re}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) 상을 형성시키기도 하나 이온반지름이 작은 Dy, Yb 및 Er²⁾ 고용시에는 pyrochlore 상을 형성시키지 못한다.

Pascual 등³⁾은 Nd, Ce, Pr, Er의 희토류원소를 고용시킨 이트리아 안정화지르코니아에 대한 전기전도도는 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 이성분체의 것과 거의 비슷하고 $1 \sim 10^{-5}$ atm의 산소분압에서 산소이온전도체임을 보고하였는데 최근 Corman 등⁴⁾도 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ 계에 있어 Yb_2O_3 는 10 mol % 이하의 고용범위에서 Y_2O_3 와 안정화로서의 비슷한 역할을 한다고 보고하였다.

$\text{ZrO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ 2성분계의 소결성조사에서 Sun 등⁵⁾은 0~10 mol %와 40 mol % 이상의 Er_2O_3 고용범위에서 소결성이 향상되었음을 밝히고 있으며, Strickler

등⁶⁾은 $\text{ZrO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$ (6~24 mol % La, Sm, Y, Yb, Sc)계의 전기전도도는 이온반지름의 크기와 관련하여 양이온의 크기가 감소할수록 증가되나 La_2O_3 를 고용시켰을 때는 ZrO_2 내에 형성형 고용체를 이루지 못한다고 발표하고 있지만 희토류원소 고용의 3성분계에 대한 연구는 지금까지 별로 알려지지 않았다.

본보는 전보⁷⁾에서 기본물질로 택한 (ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}에 대하여 이온반지름이 자기 다른 Er_2O_3 와 La_2O_3 를(총칭 ; Ln_2O_3) 가한 소결체를 대상으로 하여 이의 소결성, 상변화, 미세구조 및 전기전도도와 산소이온 수송률을 측정하여 산소센서와 연료전지의 응용에 그 목적을 두었다.

II. 실험

II-1. 출발 물질

기본 출발물질은 전보에서 선정된 ZY8 분말을 사용하였고 제 3의 성분물질로는 3N의 Er_2O_3 (Rare-metallic 계)와 La_2O_3 (Aldrich 계)를 사용하였다. ZY8, Er_2O_3 및 La_2O_3 는 입도분석결과 50% 입도누적 백분율이 각각 0.17, 3.3 및 5.5 μm 이었으며 이들의 결정구조는 자기 입방정상, 입방정상 및 육방정상들이었다.

II - 2. 시편 제작

Er₂O₃와 La₂O₃ 양은 ZY8에 대하여 각각 0.5, 1, 3, 5 mol %씩을 취하여 (Table 1) 시료를 조제하였다. 각 조합물은 전보와 같은^{7,8)} 전처리와 성형 및 소성방법에 의하였는데 소성조건은 예비실험에서 택한 1,400 °C, 4 시간으로 하였다.

Table 1. Symbols of the ZrO₂-Y₂O₃-Ln₂O₃ Specimens.

Added Ln ₂ O ₃ mol %	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ -Er ₂ O ₃	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ -La ₂ O ₃
0.5	ZYEr 0	ZYLa 0
1.0	ZYEr 1	ZYLa 1
3.0	ZYEr 3	ZYLa 3
5.0	ZYEr 5	ZYLa 5

II - 3 측정 및 관찰

X선 회절분석, 열팽창률 및 적임강도 측정, 밀도 및 겉보기기공률, SEM (EDS) 관찰, 교류 2 단자법에 의한 전기전도도와 전기전도도의 주파수 의존성 (5 Hz ~ 13 MHz) 및 산소이온 수송률 측정은 전보들과 같은 방법으로 행하였다.

Ln₂O₃의 미량분석은 유도결합 플라즈마 (inductively coupled plasma ; ICP) 방출분광분석으로 정량 하였는데, 란탄계 산화물들은 용점이 매우 높기 때문에 다음의 전처리 단계를 거쳐 시행하였다.

즉, 시료 각 0.2 gr 을 취하여 테프론 비이커에서 20 ml HF와 5 ml HNO₃를 가하여 혼합용액으로 만든 다음 다시 혼합용액내의 HF를 제거시키기 위하여 5 ml HClO₄ 용액을 가하여 가열시켜 fume 시킨후 이

를 왕수에 다시 가열시킨 다음 여과하였다. 이렇게 얻은 여과 용액과 여과후 남은 침전물(이 침전물은 다시 alkali fusion에 의하여 전처리 함)의 용융물을 ICP로 동시에 정량하였다.

III. 결과 및 고찰

III - 1. 일반 특성

일반 특성은 Table 2와 같다. 표에서 알 수 있는바와 같이 Ln₂O₃의 함량이 증가 할수록 상대밀도는 감소하였으나 Ln₂O₃ 0.5 mol %에서의 소결성은 향상되었다. Fig.1의 파단면사진에서 모두가 Ln₂O₃의 함량이 증가할수록 기공이 증가함을 알 수 있는데 이는 Ln₂O₃의 휘발로 인하여 기공증가와 더불어 그 상대 밀도도 저하된 것으로 생각된다. 또 파단면은 전조성에서 모두 transgranular 한 파면을 나타내었으며, 또 연마하여 열부식시킨 표면사진에 의하면 La₂O₃ 첨가의 경우 2차상들이 입계를 중심으로 분리되어 있었으며 그 양은 La₂O₃의 함량이 증가할수록 증가된 것으로 보아 이러한 2차상들은 La₂O₃ 또는 이의 어떤 화합물 일것임이 추측된다. 이것은 Fig.2의 La₂O₃ 1 mol% 첨가시편의 EDS분석에 의하면 LaL_α X선이 line scanning 하였을때 이 2차상 부위에서 높은 에너지 분포를 갖는 것으로 보아 확인 할 수 있다.

한편 Table 2에서 격자상수는 Ln₂O₃의 함량이 증가할수록 팽창되며 또 Ln₂O₃ 3 mol% 첨가까지는 준안정 정방정상을 생성시키고 있는데 이러한 준안정 정방정상(Fig.3)은 그 양이 적어 분쇄, 연마등의 외적인에 의하여 단사정상으로 전이 될 수 있는 양을 산출하기는 곤란하였다. 또 La₂O₃ 첨가의 경우에 있어 기지내 미지의 x, y 상들을 생성시키고 있는데 이는 Fig.

Table 2. Physical Properties of the ZrO₂-Y₂O₃-Ln₂O₃ Specimens.

Composition	Relative density (%)	Apparent porosity (%)	Lattice parameter (nm)	Crystallite size D ₍₄₂₀₎ (Å)	Detected phase *
ZY8	97.4	0.20	0.5135	972	c
ZYEr 0	98.1	0.03	0.5137	794	c, t
ZYEr 1	97.3	0.06	0.5137	744	c, t
ZYEr 3	93.0	0.07	0.5138	317	c, t
ZYEr 5	91.7	0.07	0.5140	297	c, m,
ZYLa 0	98.1	0.03	0.5140	952	c, t, x
ZYLa 1	97.3	0.03	0.5145	951	c, t, x
ZYLa 3	92.9	0.09	0.5152	789	c, t, y
ZYLa 5	89.7	0.94	0.5153	678	c, l, y

*c : cubic (major), t : tetragonal, m; monoclinic, l; La₂O₃, x, y; unidentified phases.

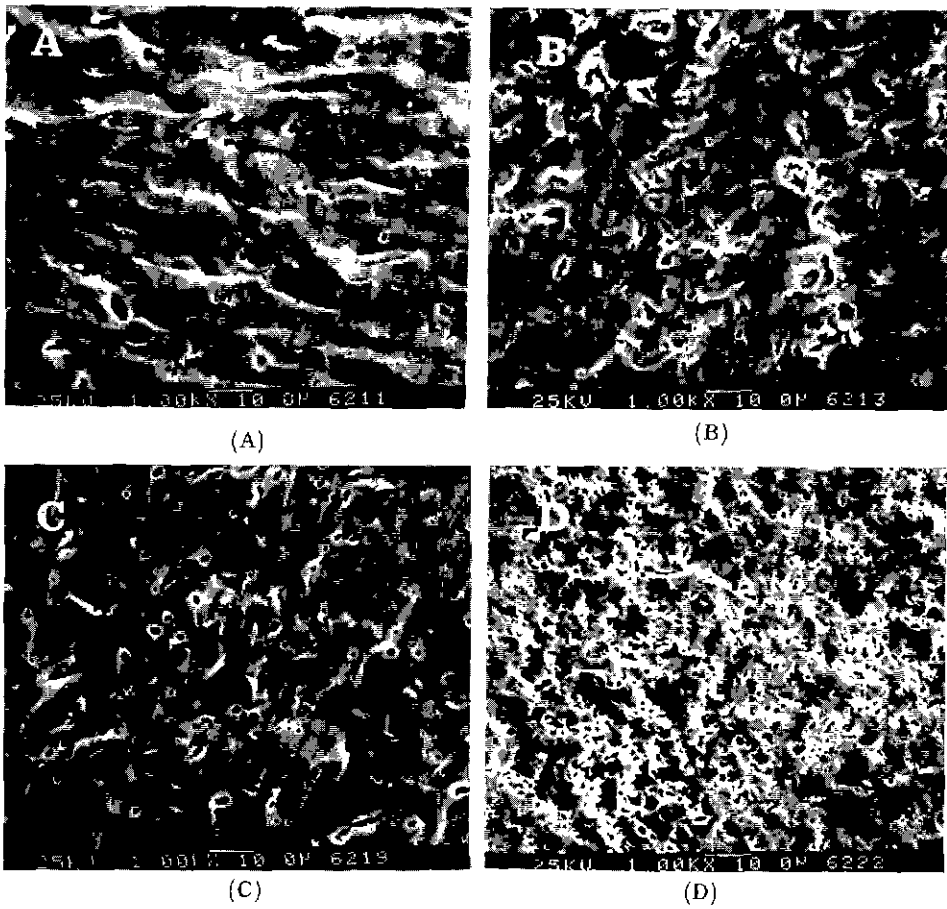


Fig. 1. SEM photographs of fractured surface of the ZrO_2 - Y_2O_3 - Ln_2O_3 specimens ;
 A) ZYErO, B) ZYEr 5, C) ZYLaO, D) ZYLa 5.

2에서 보는바와 같이 주로 입제간에 석출되는 환탄계 화합물일것으로 추측된다.

각 시편의 결정크기는 Ln_2O_3 의 함량이 증가함에 따라 Sb_2O_3 첨가시와 같이⁹⁾ 감소하였는데 ZYEr계 시편이 ZYLa계 시편에 비하여 그 감소량이 크다. 이는 Table 3의 휘발성과 연관지어 볼때 다음의 관계가 있다. 즉, 결정크기가 크게 감소한 Er_2O_3 첨가의 경우가 결정크기감소가 그다지 현저하지 못한 La_2O_3 첨가 경우에 비하여 휘발되는 양이 크며 이 결과는 휘발성이 큰 Sb_2O_3 첨가시에도 Er_2O_3 첨가시와 같이 결정크기가 크게 감소되었던 것과 비슷하다는 점이다. 따라서 휘발되는 양이 클수록 결정크기가 크게 감소됨을 알수 있다. 한편 시편에 포함된 La_2O_3 함량에 대한 이론치와 실측치(ICP 분석치)와의 차가 Bi_2O_3 ¹⁰⁾ 및 Sb_2O_3 ¹⁰⁾ 첨가시와 마찬가지로 여기서도 총무게 함량치와 일치

하고 있지 않다. 특히 ZYLa계 시편에서는 휘발성이 비교적 큰 Bi_2O_3 와 Sb_2O_3 와는 반대의 결과(즉, 총무게 함량치가 La_2O_3 만의 휘발량보다 큼)를 나타내고 있는데 이는 La_2O_3 의 휘발성이 제일 적은점을 감안할때 La가 Zr 또는 Y와 함께 어떤 화합물을 형성시킴으로 말미암아 보다 용이하게 휘발되었을 것으로 생각된다.

소결성 및 전기전도도(Fig. 4)가 제일 양호한 ZYErO와 ZYLaO 시편만을 택하여 적임강도와 열팽창계수를 구한 결과 Table 4와 같았다. 여기서 열팽창계수는 $1,000^{\circ}C$ 까지의 값으로서 ZY8($10.6 \times 10^{-6}/^{\circ}C$)과 비슷하였으나 적임강도는 ZY8에 비하여 다소 높았다. 이러한 이유는 Fig. 3에서의 준안정 정방정상의 출현 때문으로 생각되는데 정방정 지르코니아에 대한 강도 증가 요인은 응력장내 균열선단 부근에서의 응력유전

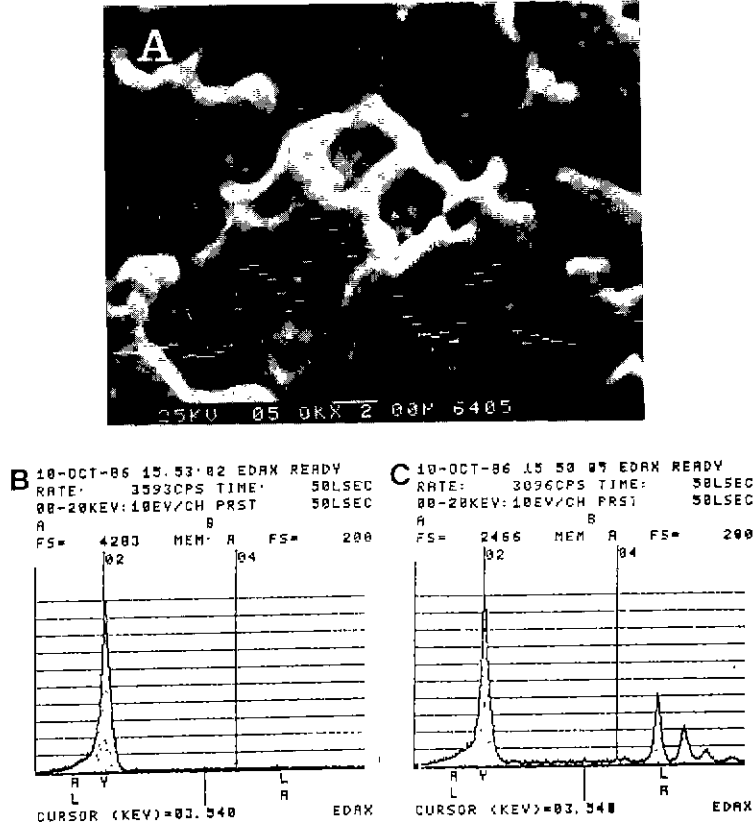


Fig. 2. (ZrO₂)_{0.92}(Y₂O₃)_{0.08} sample containing 1 mol % La₂O₃; A) SEM photograph of polished, thermally etched surface and EDS spectra of, B) intra grain, C) second particle.

Table 3. Weight-loss and Ln₂O₃ Content of the Specimens Fired at 1,400°C for 4hrs.

Item Samples	Total weight loss (%)	Ln ₂ O ₃ content remained			Ln ₂ O ₃ gain (%)
		Calculated (w/o)	Observed (w/o)	Difference	
ZY8	1.7	—	—	—	—
ZYEr 0	2.2	1.44	1.04	0.40	72
ZYEr 1	2.6	2.86	2.06	0.80	72
ZYEr 3	2.4	8.26	6.18	2.08	75
ZYEr 5	2.4	13.28	8.13	5.15	61
ZYLa 0	2.2	1.23	1.03	0.20	84
ZYLa 1	2.3	2.44	2.01	0.43	82
ZYLa 3	3.1	7.12	6.82	0.30	96
ZYLa 5	4.4	11.54	11.20	0.44	96

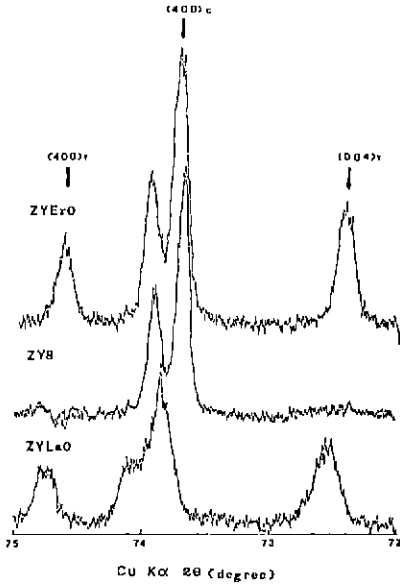


Fig. 3. X-ray diffraction patterns for pure (ZY8) and 0.5 mol % Ln_2O_3 doped zirconia specimen. (as-fired surface, subscript C; cubic, T; tetragonal).

상전이 효과로^{9,10} 설명 할 수 있다.

III - 2. 전기전도도

각 시편의 전기전도도는 측정 온도 구간에서 Arrhenius 식 $\sigma = \sigma_0 \text{EXP}(-Q/RT)$ 에 따르는데 특히 600 °C와 800 °C에서 Ln_2O_3 조성변화에 따른 전기전도도 결과는 Fig. 4와 같다. 그림에서 보는 바와 같이 Ln_2O_3 의 함량이 증가됨에 따라 전기전도도는 감소하고 있으며 활성화에너지는 증가하였는데 (Table 5) Ln_2O_3 함량 증가에 따른 활성화에너지 값은 ZYEr계 시편이 ZYLa계 시편보다 크다. 또 각 시편의 전기전도도를 단미의 것과 비교해보면 Ln_2O_3 1 mol %까지는 단미에 비하여 전기전도도가 크다. 이러한 결과는 Kröger 표기에 의하면 다음 (1) 식에 의하여 Ln^{3+} 가

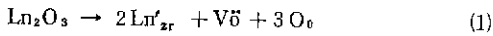


Table 4 Physical Properties of the ZYEr0 and ZYLa0 Specimens.

Specimen	Modulus of rupture	Thermal expansion coefficient (RT~1,000°C)
ZYEr0	260MPa	$10.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
ZYLa0	250MPa	$10.7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$

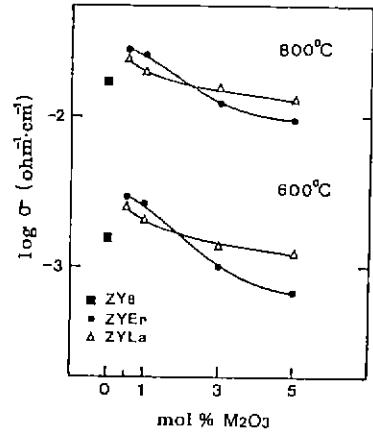


Fig. 4. Electrical conductivity of the specimens fired at 1400 °C for 4 hours as a function of M_2O_3 content.

Zr^{4+} 와 치환되므로서 생성된 산소이온공격자들로 말미암아 1 mol %까지는 전기전도도가 향상된 것으로 생각된다. 그러나 Ln_2O_3 의 함량이 증가 할수록 전기전도도가 감소된 이유는 다음의 요인으로 추정할 수 있으리라 보는데 즉, 산소이온공격자들이 추가로 생성되므로 말미암아 발생하는 이들간의 interaction 또는 clustering 때문에^{6,11} 산소이온의 이동도가 낮아지는데 기인되거나 또는 일부 치환되고 남은 여분의 Ln^{3+} 이온들이 입체에 확산결됨에 따른 입체현상 때문으로 생각된다. 실제 10 mol % Y_2O_3 안정화 지르코니아가 8 mol % Y_2O_3 안정화 지르코니아에 비하여 전기전도도가 낮았던 점과¹², 다음절의 Complex Impedance 결과가 이를 뒷받침하고 있다.

한편 Ln_2O_3 함량 증가에 따른 활성화에너지 값 증가

Table 5 Activation Energies for the $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Ln}_2\text{O}_3$ Specimens.

Composition	Activation Energy * (KJ/mol)
ZYEr0	93.7
ZYEr1	95.2
ZYEr3	101.1
ZYEr5	104.9
ZYLa0	94.2
ZYLa1	95.3
ZYLa3	95.8
ZYLa5	98.4

* at 1kHz

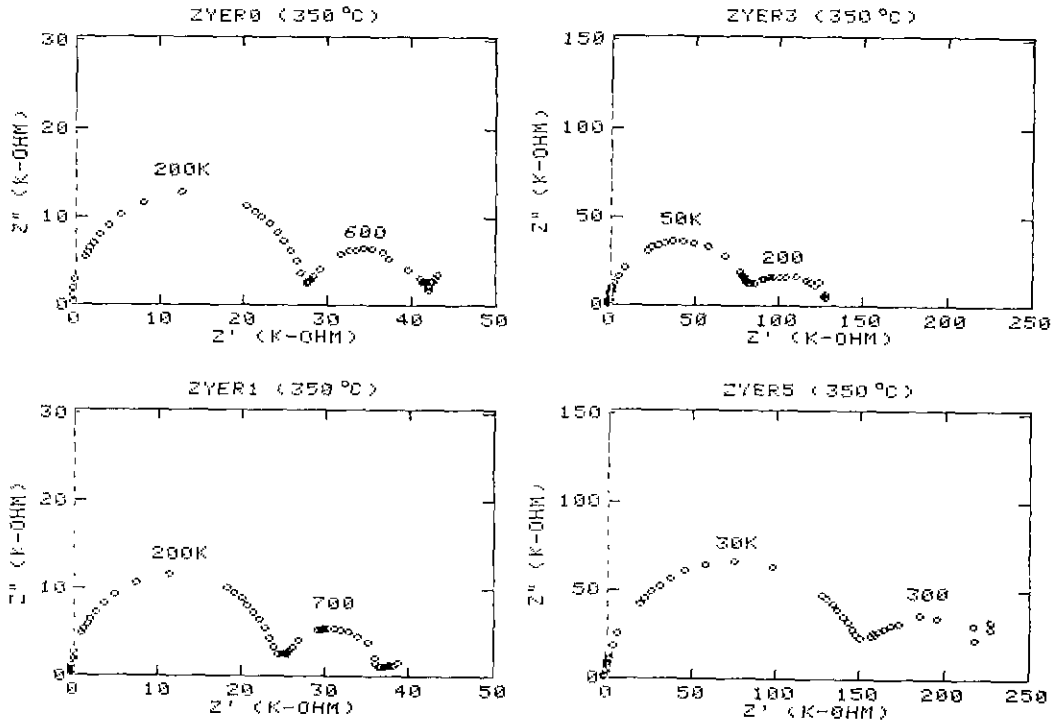


Fig. 5. Complex impedance diagrams of the ZrO₂-Y₂O₃-Er₂O₃ specimens in air at 350 °C. (The frequency is given in Hz)

는 입계간 저항 증가에 의한 요인외에도 다음의 자유 반지름(free radius, R_f)의 감소로서 부연할 수 있다. 즉 형성형 구조내에서 산소이온들을 움직일 수 있게 해 주는 양이온간의 유효반지름은 다음식 (2)로 표기할 수

$$R_f = \frac{a_0}{\sqrt{6}} - \bar{r}_c \quad (2)$$

있다. 여기서 a_0 는 격자상수이고 \bar{r}_c 는 평균 양이온 반지름이다. 따라서 첨가된 Er₂O₃와 La₂O₃의 양이온 반지름은 Zr⁴⁺의 이온 반지름에 비하여 크기 때문에 Ln₂O₃ 량 증가에 따라 a_0 가 증가하였을지라도(Table 1) 평균 양이온반지름의 증가폭이 a_0 의 증가보다 크므로 자유반지름은 결국 감소할 것이며, 따라서 Ln₂O₃ 양이 증가할수록 활성화에너지도 증가한다.

III - 3. Complex Impedance

5 Hz ~ 13 MHz 범위의 주파수 변화에 따른 350 °C에서의 Complex Impedance 도형을 Fig. 5와 Fig. 6에 도시하였다. 여기서 입계간 저항을 나타내는 두번째의 반원은 bulk 자체의 저항을 나타내는 첫번째 반원보다 적어서 입계전도도가 부피전도도보다 조성에 관계없이

항상 큰 값을 나타내었으며, 특히 ZYLa 3, ZYLa5 시편의 경우 그 입계저항이 대단히 적어 La₂O₃가 고용한계를 넘었을때 La₂O₃가 Sb₂O₃¹⁾나 Er₂O₃와는 달리 입계에 확산집결되어 잔류하지 않고 거의 2차상으로 석출되는것을 본 Complex Impedance 도형으로 재 확인할 수 있다. 따라서 이러한 석출상태문에 Fig. 4에서 ZYLa 시편이 1mol% 이후에서 ZYEr 시편보다 양이온 반지름이 크어도 불구하고 전기전도도가 높은 현상을 설명할 수 있으리라 본다. 다시말해 역분의 La³⁺이온이 미세구조에서 입계간 절연층을 형성시켜 전기전도도를 감소시키는 것은 분명하지만 La₂O₃ 3mol% 이상에서는 오히려 입계에 석출되는 어떤 driving force 때문에 입계표면의 절연층이 감소 될 뿐만아니라 이로 인해 상대적으로도 전기전도도가 Er³⁺ 첨가시편보다도 증가 된것으로 생각된다. Fig. 7과 Fig. 8은 각각 ZYErO, ZYEr 5와 ZYLaO, ZYLa 5 시편의 부피전도도와 입계전도도를 역온도에 대하여 Arrhenius plot 한 것이다. Er₂O₃ 첨가의 경우 입계전도도가 부피전도도에 비하여 그 값이 항상 크며 입계전도도는 아레니우스 식에 따르면 부피전도도는 500 °C 를 전후하여

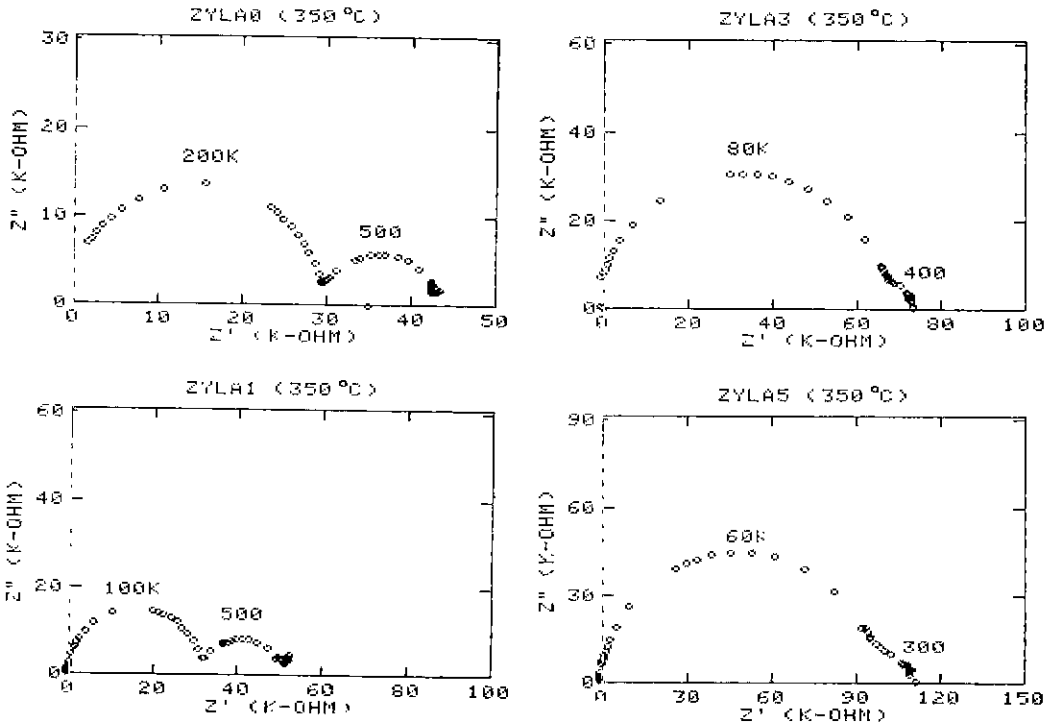
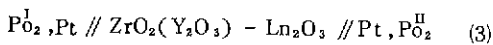


Fig. 6. Complex impedance diagrams of the ZrO_2 - Y_2O_3 - La_2O_3 specimens in air at 350 °C. (The frequency is given in Hz).

그 기울기가 변하고 있다. 또한 La_2O_3 첨가의 경우에 있어서도 임계전도도가 부피전도도 보다 항상 크고 부피전도도는 La_2O_3 량 증가에 따라 감소하지만 임계전도도에 한하여 ZYLa3, ZYLa5 시편이 ZYLaO, ZYLa1 시편보다 그 값이 컸다. 이는 La_2O_3 의 양에 따라 임계에 석출되는 2차상이 부피전도도와는 무관하게 임계전도도에만 영향을 미치고 있음을 확인할 수 있는 결과이다. ZYLa 시편의 부피전도도의 기울기 역시 500 °C를 기준으로 변하고 있는데 이러한 결과는 ZrO_2 - Y_2O_3 의 최정상태도에¹⁴⁾ 의하면 저농도 Y_2O_3 영역에서 약 500 °C의 공식전상에 해당되는 점을 볼때 바로 출발원료인 ZY8의 저온에서의 분해현상에 기인된 것으로 생각된다.

III - 4. 산소이온 수송률

본 실험의 갈바닉전지식은 다음과 같으며



온도변화에 따른 산소이온 수송률은 Er_2O_3 가 Fig. 9 La_2O_3 가 Fig. 10과 같다. 혼합기체의 산소분압을 4.74×10^{-2} 에서 1.43×10^{-3} 으로 변화시켰을때의 산소이

온 수송률은 전조성에서 감소하였으며 ZYLa 시편의 경우 4.74×10^{-2} 에서의 측정기전력은 ZYLaO를 제외하고 매우 불안정하였다. 또한 전보들^{7,11)}에서의 마찬가지로 600 °C 이하에서의 산소이온 수송률의 비이상 전위현상이 나타났는데 이는 전해질의 화학조성과는 무관한 성질로 전극형성 조건에 크게 관계됨을 알 수 있다. Er_2O_3 첨가시 각 산소이온 수송률은 $2.1 \times 10^{-7} / 4.74 \times 10^{-2}$ 의 산소분압에서 $0.97 \sim 0.94, 2.1 \times 10^{-7} / 1.43 \times 10^{-3}$ 에서 $0.91 \sim 0.98$ 로서 안정된 값을 보유했으며 Sb_2O_5 첨가에서와 같은 측정온도 상승에 따른 전기화학적 산소투과현상¹⁶⁾ 나타나지 않았다. 그러나 La_2O_3 첨가시의 산소이온 수송률은 $2.1 \times 10^{-7} / 1.43 \times 10^{-3}$ 의 산소분압에서 La_2O_3 함량 증가에 따라 산소이온 수송률이 감소하는 혼합전도성을 나타내었다. 실제 연료전지에서는 큰 이온전도성과 고전압특성을 요구하지만 5~10% 정도의 전자전도성은 허용할 수도 있기때문에¹⁵⁾ Er_2O_3 첨가시편의 경우 본 실험 범위내에서는 그 허용한계내 포함되고 있으나 앞으로도 보다 광범위한 산소분압하에서의 전기전도도 특성이 조사되어야 할것으로 본다.

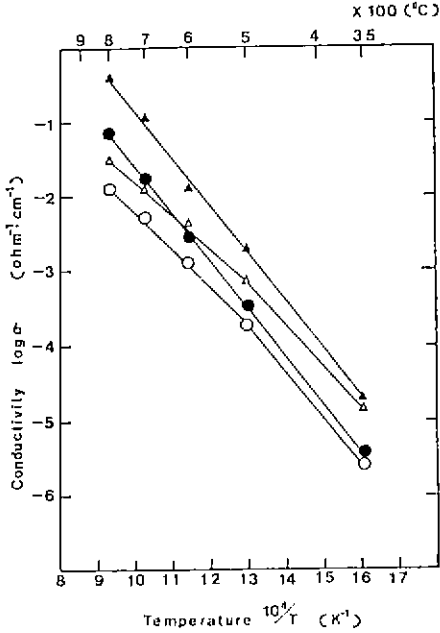


Fig. 7. Bulk (open points) and grain-boundary (closed points) conductivity of the specimens as a function of temperature; ZYEr0 (Δ), ZYEr5 (○).

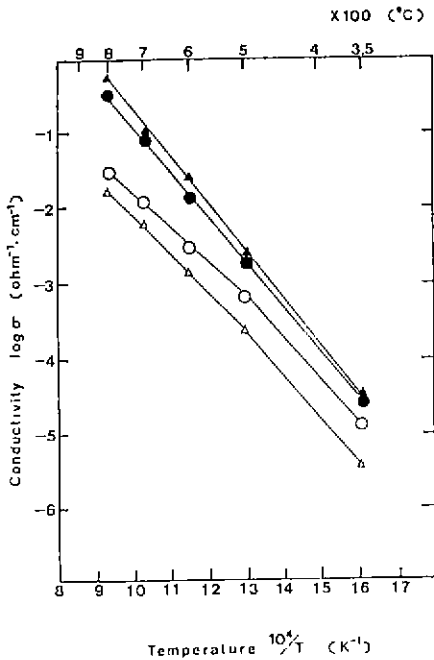


Fig. 8. Bulk (open points) and grain-boundary (closed points) conductivity of the specimens as a function of temperature; ZYLa0 (○), ZYLa5 (Δ).

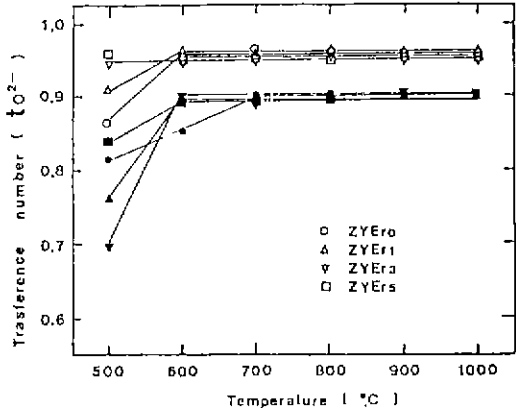


Fig. 9. Transport number vs. temperature for the ZrO₂-Y₂O₃-Er₂O₃ specimens fired at 1,400°C where, open points;
 $P_{O_2}^I / P_{O_2}^0 = 2.1 \times 10^{-1} / 4.74 \times 10^{-2}$
 closed points;
 $P_{O_2}^I / P_{O_2}^0 = 2.1 \times 10^{-1} / 1.43 \times 10^{-3}$

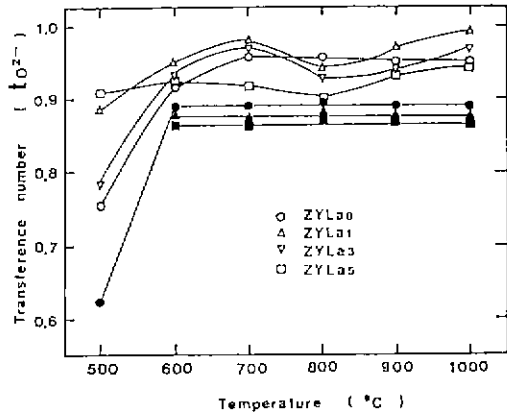


Fig. 10. Transport number vs. temperature for the ZrO₂-Y₂O₃-La₂O₃ specimens fired at 1400°C. where, open points;
 $P_{O_2}^I / P_{O_2}^0 = 2.1 \times 10^{-1} / 4.74 \times 10^{-2}$
 closed points;
 $P_{O_2}^I / P_{O_2}^0 = 2.1 \times 10^{-1} / 1.43 \times 10^{-3}$

IV. 결론

8 mol % Y₂O₃-안정화 지르코니아에 Er₂O₃와 La₂O₃를 첨가한 실험범위내에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ln₂O₃량이 증가할수록 전기전도도는 감소하고

활성화에너지는 증가하며 La_2O_3 첨가시 전기전도도 감소요인은 입계간 다량 석출된 La_2O_3 의 2차상 때문이다.

2. Ln_2O_3 량 증가에 따라 입계전도도는 Er_2O_3 경우 1 mol %에서 최대치를 가지나 La_2O_3 경우는 경향성이 없으며, 부피전도도는 Er_2O_3 나 La_2O_3 나 공히 감소한다.

3. 산소이온 수송률은 산소분압이 감소할수록 저하하며 Er_2O_3 첨가시 4.74×10^{-2} 이상의 산소분압에서 0.97 ~ 0.94이다.

4. 제 3성분의 첨가시 휘발에 의하여 생성된 기공으로 인하여 소결체의 상대밀도는 감소하며, 또 이 휘발량이 클수록 결정크기가 크게 감소한다.

5. Ln_2O_3 함량 0.5 mol %에서 소결성이 제일 좋으며, 3 mol %까지는 중간점 정방정상을 생성시키며 이로인하여 강도가 향상된다.

REFERENCES

1. P. Duwez, F.H. Brown, Jr. and F. Odell, "The Zirconia-Yttria System," *J. Electrochem. Soc.*, **98**, 356-62 (1951).
2. R.K. Stewart and O. Hunter, Jr., "Stabilization of Zirconia by Erbium," *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 421-2 (1970).
3. C. Pascual, J.R. Jurado and P. Duran, "Electrical Properties of Ceramic Materials Based on Yttria Stabilized Zirconia," Ceramic Powders edited by P. Vincenzini, Elsevier Scien. Publ. Co., Amsterdam, pp. 1015-25 (1983).
4. G.S. Corman and V.S. Stubican, "Phase Equilibria and Ionic Conductivity in the System $\text{ZrO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(4) 174-81 (1985).
5. 孔宏榮, 蔭崎和夫, 植松敬三, 水谷惟恭, 加藤誠軌, "Er₂O₃-ZrO₂系 固溶體의 燒結," 窯業協會誌, **90** (9) 537 ~ 43 (1982).
6. D.W. Strickler and W.G. Carlson, "Electrical Conductivity in the ZrO_2 -Rich Region of Several $\text{M}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**(6) 286-9 (1965).
7. 오영제, 정형진, 이희수, " $\text{ZrO}_2\text{(Y}_2\text{O}_3)$ 계 세라믹스의 소결성과 전기전도도에 대한 M_2O_3 의 영향 (I) : $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 계 세라믹스," 본지, **23** (3) 87 ~ 93 (1986)
8. 오영제, 정형진, 이희수, " $\text{ZrO}_2\text{(Y}_2\text{O}_3)$ 계 세라믹스의 소결성과 전기전도도에 대한 M_2O_3 의 영향 (II) : $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 계 세라믹스," 본지, **23** (6) 37 ~ 44 (1986).
9. T.K. Gupta, F.F. Lange and J.H. Bechtold, "Effect of Stress Induced Phase Transformation on the Properties of Polycrystalline Zirconia Containing Metastable Tetragonal Phase," *J. Mater. Sci.*, **13**, 1464-70 (1978).
10. T.K. Gupta, "Role of Stress-Induced Phase Transformation in Enhancing Strength and Toughness of Zirconia Ceramics," Fracture Mechanics of Ceramics, Vol 4. pp. 877-89, Plenum Press. N.Y. (1978).
11. R.M. Dell and A. Hooper, "Oxygen Ion Conductors," Solid Electrolytes, pp. 291-312, Academic Press, N.Y. (1978).
12. 정형진, 오영제, "이트리아를 함유한 지르코니아 고체 전해질의 물리적, 전기적 특성," 본지, **23** (1) 13 ~ 20 (1986).
13. T.H. Etsell and S.N. Flengas, "The Electrical Properties of Solid Oxide Electrolytes," *Chemical Reviews*, **70** (3) 339-76 (1970).
14. R. Ruh, K.S. Mazdizyanski, P.G. Valentine and H.O. Biels tein, "Phase Relations in the system $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ at Low Y_2O_3 Contents," *Communications of Am. Ceram. Soc.*, C190-2 Sep. (1984).
15. 齊藤安俊, "安定化ジルコニアの電氣傳導と酸素センサ," *ジルコニアセラミックス* 1 pp. 109 ~ 25, 内田老鶴園 (1983).