

전하적정법에 의한 $(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_{1-\delta}$ O의 산소 부정비량 측정

이종호^{†,*} · Michael Schroeder[†] · Manfred Martin[†] · 이해원^{*}

[†]Institute of Phys. Chem., Darmstadt University of Technology

^{*}한국과학기술연구원 세라믹공정연구센터

(2000년 6월 2일 접수)

Coulometric Titration Study on the Nonstoichiometry in Copper Doped Cobaltous Oxide $(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_{1-\delta}$ O

Jong-Ho Lee,^{†,*} Michael Schroeder,[†] Manfred Martin[†] and Hae Weon Lee^{*}

[†]Institute of Phys. Chem., Darmstadt University of Technology, 64287 Darmstadt, Germany

^{*}Ceramic Processing Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, 136-791, Korea

(Received June 2, 2000)

초 록

전하적정법을 이용하여 copper가 도핑된 CoO의 산소 부정비량을 도핑 양에 따라 관찰하였다. 산소 부정비량은 도핑양이 늘어날수록 변화폭이 커졌으며 본 연구에서는 이러한 측정결과를 몇가지 결합구조 모델을 이용하여 이론적으로 fitting 하였다. 결합구조 모델링을 위해 치환 또는 침입형태의 구리 이온 및 양이온 공결자등을 고려한 여러 결합형태들을 도입하였으며 그중에서 본 연구결과를 가장 잘 설명하는 결합구조 모델을 제시하였다. 또한 전하적정법에 의해 얻어진 결과를 앞서 열중량분석법으로 측정된 결과들과 비교하고 두 실험방법간의 차이를 분석하였다. 이로부터 결합구조 모델링시 측정중의 시편성분의 증발에 의한 영향을 고려해야 함을 파악하고 이를 결합구조 해석에 도입하였다.

ABSTRACT

Coulometric titration experiments have been done for copper doped cobaltous oxide $(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_{1-\delta}$ O with various dopant concentrations. We present the obtained experimental data and compare our results to those of previous thermogravimetric investigation. The experimental data are fitted by theoretical calculations based on various defect models. For this modeling, we considered different types of major defects like copper in substitutional and interstitial lattice sites as well as copper vacancy. We also introduced the copper evaporation effect during titration experiment into our consideration.

Key words : $(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_{1-\delta}$ O, Coulometric titration, Nonstoichiometry, Evaporation effect

1. 서 론

$\text{Mn}_{1-\delta}$ O, $\text{Ni}_{1-\delta}$ O, $\text{Co}_{1-\delta}$ O, $\text{Fe}_{1-\delta}$ O와 같은 반도체 전이 금속 산화물들은 독특한 결합구조 및 전하이동 특성 때문에 많은 연구의 대상이 되어왔다. 일반적으로 이러한 전이금속 산화물들의 결합구조나 전하이동 특성들은 화합물이 가지고 있는 산소 부정비량, δ 에 해당하는 이온 결합 농도와 이로부터 파생되는 전하 나르개의 농도에 의해 결정되게 된다. 이러한 산소 부정비량은 순수한 화합물인 경우 열역학적인 조건에 따라 물질상수로서 고정되게 되나 그 화합물에 다른 물질이 첨가되는 경우 새로이 형성되는 결합구조에 따라 그 양이 증가하기도 하고 줄어들기도 한다. 첨가물이 들어간 화합물의 산소 부정비량으로부터 그 화합물의 결합구조를 파악하고자 하는 연구는 최근 들어 그 응용범위가 점차 넓어지고 있는 다성분계 화합물(e.g. perovskite, spinel 등)들의 결합구조를 파악하는데 중요한 정보를 제공해 줄 수 있다는

점 때문에 여러 연구자들에게 관심의 대상이 되고있다. 그러나 지금까지 전이금속 산화물내 산소 부정비량에 미치는 첨가물들의 영향에 대한 연구는 그리 많지 않아 왔는데 대부분의 연구들이 첨가물에 따른 이온 및 전자의 이동도 등 겉보기 이동특성에 대한 연구들¹⁻⁷⁾에만 치중해 있었다. 그러다 최근에 Kraft등이 Fe가 첨가된 NiO 및 Cu가 첨가된 CoO를 대상으로 열중량분석법을 이용해 산소 부정비량을 측정하고 그로부터 결합구조를 해석하기 위한 연구^{8,9)}를 수행하였는데, 그들은 첨가물의 양을 달리한 여러 조성의 시편들을 대상으로 고정된 온도(1000°C)에서 산소 분압에 따른 산소 부정비량의 변화를 열중량분석법을 이용해 관찰하고 그 결과로부터 결합구조를 모델링 하였다. 그들은 첨가물로 들어간 Fe나 Cu가 화합물내에서 동시에 여러 전위상태를 유지할 수 있는 특성을 고려하여 다양한 결합종들을 도입하고 결합구조를 모델링 하였는데 특히 Cu가 첨가된 CoO에서는 Cu^{+1} 과 Cu^{+2} 가 Co 자리 또는 침입자(interstitial)

자리에 혼재해 있다고 주장하였다.⁸⁾ 그러나 그들의 모델은 침입자 자리의 결합생성이 흔하지 않은 CoO의 특성상 새로이 검증될 필요성이 제기되었다. 본 연구에서는 CoO에서 처음으로 제기된 침입자 결합생성에 대한 검증을 해보고자 열중량분석법보다 정밀도가 뛰어나다고 알려진 전기화학적 전하적정법을 이용하여 $(Co_{1-x}Cu_x)_{1-\delta}O$ 의 산소 부정비량을 측정하고 이를 해석하기 위한 이론적 고찰을 하였다.

2. 실험방법

실험에 사용할 CoO 분말은 독일 Merck사의 Cobalt(II)-nitrate를 ammonium carbamate를 이용하여 침전시킨 후 이를 하소하여 제조하였고 첨가물로 쓰일 Cu는 산화물 형태의 고순도 CuO(Merck Co.)를 사용하였다. 먼저 CoO와 CuO 분말을 각 조성에 맞춰 칭량한 후 지르코니아 불을 이용해 24시간 동안 혼합하였다. 혼합된 분말은 직경 5 mm 몰드를 이용해 작은 펠릿 형태로 성형한 후 1100°C 공기중 조건에서 2시간 동안 소결하여 전하적정에 사용할 시편을 제조하였다. 이때 소결체는 전하적정시 기상과의 반응을 최대한 빠르게 할 수 있도록 기공율이 높은 다공성 소결체로 만들어 주었다. 본 연구에선 $(Co_{1-x}Cu_x)_{1-\delta}O$ 내 Cu의 양을 $0.01 < x < 0.10$ 범위 내에서 조절해 4가지 조성의 시편을 준비하였다. 한편 소결 후 각 시편의 상과 조성은 XRD(Philips)와 EDS(JEOL), electron microprobe(CAMECA)를 이용하여 점검하였으며 실험 후의 상과 조성 변화도 같은 방법으로 분석하였다.

전하적정법 실험을 위해 원판형(직경 0.5 inch, 두께 2 mm) YSZ 단결정을 이용하여 Fig. 1과 같은 전기화학 전지를 제작하였다. Fig. 1에서 보듯이 전기화학 전지는 전지내 산소분압을 조절하며 동시에 산소분압을 감지해낼 수 있는 고체 전해질 YSZ를 중심으로 독립적인 두 공간이 형성되게끔 알루미늄 컵과 관을 이용하여 제작하였다. 전기화학 전지는 오직 YSZ를 통해서만 산소의 출입이 가능하게끔 각

구성성분들간에 금속과 유리를 이용하여 가스 밀봉을 하였다. 전기화학 전지를 구성하는 방법을 간단히 정리해보면, 먼저 백금편을 가공하여 백금링을 만든후 양면에 백금 페이스트를 칠하고 이를 알루미늄 관과 YSZ 판(전지 상단부), 알루미늄 관과 알루미늄 판(전지 하단부) 사이에 고정시킨다. 전지 상단부와 하단부는 각각 스프링으로 압력을 가하면서 1000°C에서 결합시킨다. 시편을 전지 하단부 공간에 집어넣고 역시 백금링을 사용하여 전지 상단부와 하단부를 1000°C에서 열처리를 하여 결합시킴과 동시에 1차 밀봉을 한다. 이때 시편은 전지 성분과의 접촉을 최대한으로 줄이기 위해 지르코니아판을 가공해 침상형 돌기를 가진 받침대를 만들고 그 위에 시편을 얹어 전지안에 장착한다. 한편 예비 실험을 통해 금속만을 이용해 밀봉한 경우 고온에서 밀봉효과가 완전히 않아 평형전압값을 취하기에 어려움이 많았기에 본 실험에서는 완성된 전기화학 전지를 Fig. 1에서 보듯이 커다란 알루미늄 컵에 넣고 전지 주위에 유리가루를 채운 후 고온에서 용융시켜 가스 밀봉을 하는 2중 밀봉 방법을 도입하였다. 유리 용탕에 담겨진 전기화학 전지는 비록 전지의 밀봉 부위가 완전히 않더라도 2차로 밀봉이 되므로 가스의 누출이 완벽히 차단된다고 알려져 있다.^{10,11)} 이와 같은 방법으로 제작한 전기화학 전지의 내부를 나타내는 사진이 Fig. 2에 나와있다. Fig. 2에서 보면 유리성분은 금속으로 1차 밀봉된 부위를 2차로 밀봉시키고 있음을 볼 수 있다.

전하적정 실험은 Potentiostat(Wenking LT 73)를 galvanostatic mode로 사용하여 전류를 흘려주고 타이머를 이용해 전하량을 조절하였다. 전하적정후의 전지 전압은 컴퓨터를 이용해 평형상태에 이를 때까지 실시간으로 계속 관찰하였다. 대표적인 전하적정 곡선을 Fig. 3에 나타내었다. 한편 전기화학 전지는 산소 분압이 조절되는 전기로내에 설치하였으며 전지 내부와 외부의 산소분압차이 때문에 생길 수

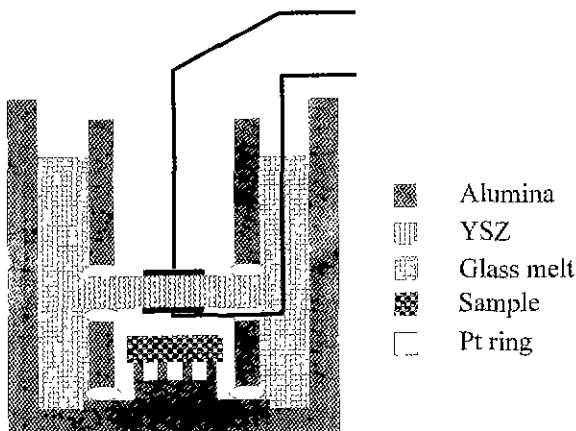


Fig. 1. Schematic diagram of the coulometric titration cell.



Fig. 2. Photograph of the coulometric titration cell.

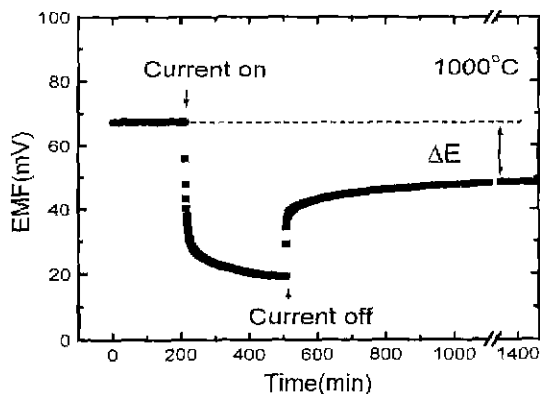


Fig. 3. Typical response of the coulometric titration cell at 1000°C.

있는 전해질을 통한 산소의 화학확산을 방지하기 위해 전지 내부의 산소분압에 근접한 산소분압이 유지되게끔 전기로내의 산소분압을 연동시켜 조절하였다. 전기로내의 산소분압은 산소/질소, CO₂/CO 혼합가스를 MFC(MKS 1259)를 이용하여 조절하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 산소 부정비량

전하적정 실험은 문헌¹²⁾에 보고된 $(Co_{1-x}Cu_x)_{1.5}O$ 의 단일 상 영역에서 행하였다. 적정실험에 사용된 시편의 초기 조성은 $x=0.011, 0.046, 0.069, 0.10$ 의 4가지였으며 측정온도는 1000°C였다. Fig. 4에 각 조성별로 측정된 산소의 부정비량 결과를 나타내었다. 그림에 나와있는 결과는 기준점을 1000°C, 공기중 조건으로 잡고 산소 부정비량의 상대적인 변화량을 나타낸 결과이다. 그림에 함께 나타낸 화살표는 전하적정 방향을 나타낸 것으로 고 산소분압쪽을 가리키는 화

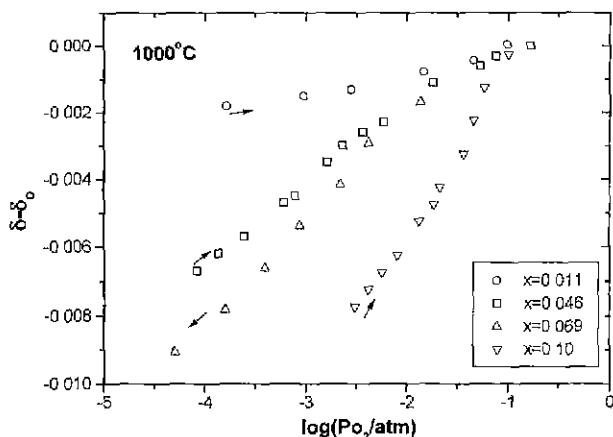


Fig. 4. Relative variation of the nonstoichiometry as a function of oxygen partial pressure for different dopant contents. Arrows indicate the direction of each titration series.

살표는 전지안으로 산소를 집어넣으며 전하적정을 하였음을 의미하며 저산소분압쪽의 화살표는 산소를 빼내며 전하적정을 하였음을 의미한다. Fig. 4에 나타난 산소 부정비량의 결과를 보면 산소 부정비량은 Cu의 양이 많아지면서 산소분압에 대한 의존성이 커지고 있다. 본 연구결과를 앞서 Krafft가 열중량 분석법으로 측정된 결과⁸⁾와 비교해 보면 산소분압에 대한 의존성은 일치하나 의존성의 크기에 있어서는 차이가 난다(Fig. 5). Fig. 5는 열중량분석법으로 얻어진 결과와 본 실험결과들을 서로 비교해보기 위해 기준점들을 근접시킨 후 함께 plot한 결과이다. 그림의 결과들은 산소 부정비량의 변화량($\delta-\delta_0$)이기 때문에 절대값의 비교는 의미가 없고 산소분압에 대한 의존성만이 비교될 수가 있다. 그림의 결과에서 보면 Cu양이 적은 조성에서는 열중량분석법으로 구한 산소 부정비량의 산소분압의존성이 크고 Cu양이 많은 조성에서는 전하적정법으로 구한 산소 부정비량의 산소분압 의존성이 크게 나타난다.

이와 같이 두 결과간의 차이가 발생한 원인에 대해서는 아직 확실한 결론을 내릴 수 없으나 현재까지 분석해본 바로는 Cu의 휘발문제가 한가지 원인인 것으로 보인다. 실제 전하적정법과 열중량분석법은 똑같은 원리로 진행되는 방법 이기에 동일한 시편에 대해서는 같은 결과를 보여주어야 한다. 그러나 만약 시편 성분중의 일부가 휘발이 일어난다면 같은 시편이라도 열처리 시간에 따라 휘발되는 양이 틀릴 것이고 또 같은 열처리 시간일지라도 시편이 밀폐된 공간에 있는 경우와 개방돼있는 경우 휘발도가 다르므로 산소 부정비량의 측정 결과는 서로 다르게 나타날 것이다. 이런 측면에서 전하적정법과 열중량 분석법의 가장 큰 차이는 전하적정법의 경우 시편이 밀폐된 작은 공간안에 위치하는 반면 열중량 분석법은 시편이 상대적으로 큰공간에 노출돼있다는 점이다. 따라서 휘발성분이 포함된 시편의 경우 똑같은 조건에서 실험을 하여도 다른 결과를 보일 수 있다.

실제 본 연구에서 관찰한 $(Co_{1-x}Cu_x)_{1.5}O$ 의 경우 Cu의

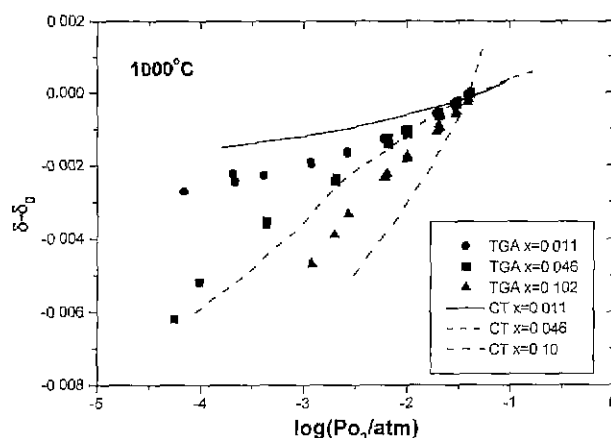


Fig. 5. Comparison between the results of coulometric titration and TGA.

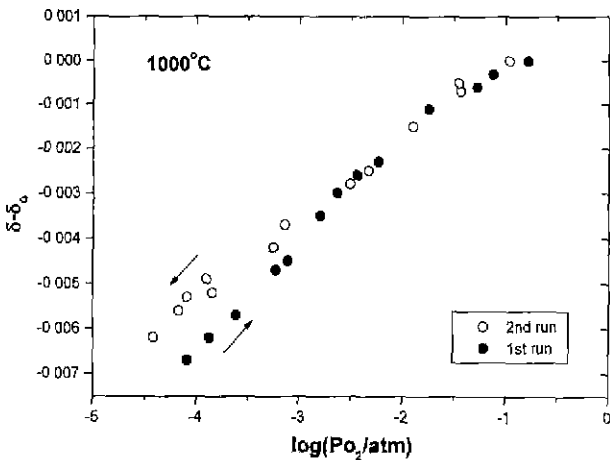


Fig. 6. Typical titration curve which reveals the effect of Cu evaporation.

휘발이 측정온도에서 상당한 것으로 관찰되었는데 대표적인 예가 Fig. 6에 나와있다. Fig. 6은 고산소 분압쪽으로 전하적정 실험을 한 후 다시 반대 방향으로 전하적정을 해서 서로 비교한 그림이다. 만약 시편내 아무 조성 변화가 없는 경우 두 적정곡선은 차이가 없어야 한다. 그러나 그림에서 보면 두 경우 서로 차이를 보이고 있으며 재 적정을 해온 적정곡선의 산소분압 의존성이 더 작게 나온다. 즉 두 번째 적정시의 결과가 마치 Cu 양이 적은 조성의 시편에서 관찰되는 작은 산소분압 의존성을 보였다. 실제 전하적정 실험 후 시편의 조성을 확인해 본 결과 초기 Cu의 양이 $x=0.046$ 이었던 것이 $x=0.032$ 로 떨어져 있었다. 이는 $(Co_{1-x}Cu_x)_{1-\delta}O$ 의 경우 열처리 중 계속해서 Cu의 휘발이 진행되고 있음을 의미한다. 이렇듯 $(Co_{1-x}Cu_x)_{1-\delta}O$ 는 전하적정 혹은 열중량 분석중 계속해서 조성이 변하고 있음을 알 수 있다. 이러한 이유로 전하적정실험의 결과와 열중량 분석의 결과가 서로 다르게 나타나게 된다. 따라서 측정 결과의 가치는 결과에 대한 분석 또는 모델링시 일부성분의 휘발효과를 누가 더 적절히 보정 해주었는지에 의해 달려있다.

일반적으로 시편의 일부 성분이 휘발을 하게되면 전하적정법이나 열중량 분석법 모두 시편의 평형상태를 찾기가 무척 어렵게 된다. 즉 두 방법모두 평형산소 분압 변화에 따른 무게의 변화(열중량 분석법) 또는 산소 부정비량 변화에 따른 평형산소 분압의 변화(전하적정법)를 시간에 대해 추적해 더 이상의 변화가 없을시 평형값으로 취하게 되는데 만약 계속해서 임의 성분이 휘발을 하게 되면 무게의 변화 또는 산소분압의 변화가 계속 일어나므로 평형값을 취하기가 어렵게 된다. 특히 상대적으로 분해능이 좋은 전하적정법의 경우는 시편 조성의 변화에 더욱 민감하게 반응하므로 실험과정 중에 보정을 하기가 여간 어렵지 않다. 따라서 본 연구에서는 좀더 근본적인 해결을 위해 결합구조의 모델링시 임의 성분의 휘발을 아예 실험변수로 도입하여 실험결과

를 해석하는 방법을 구상하였다.

3.2. 결합구조 해석

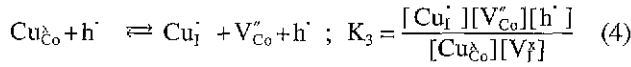
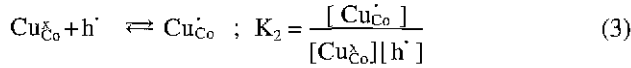
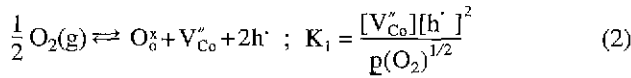
전하적정법으로 측정된 산소 부정비량의 결과로부터 $(Co_{1-x}Cu_x)_{1-\delta}O$ 의 결합구조를 해석하기 위해 다음과 같은 결합구조 모델링을 하였다. Fig. 4에 나와있는 결과는 산소 부정비량의 절대값이 아닌 임의로 정해진 기준점에 대한 산소 부정비량의 변화량을 나타낸다. 이러한 산소 부정비량의 변화량으로부터 주어진 열역학적 조건에서 물질상수로서의 미를 가지는 산소 부정비량의 절대값을 구하려면 다음과 같은 계산과정을 거쳐야 한다. 우선 측정되어진 시스템을 대상으로 적절한 결합들의 종류 및 형태에 대한 모델을 세우고 그로부터 실험결과들을 이론적으로 fitting 해본다. 여러 개의 fitting 결과 중 실험결과를 가장 잘 설명할 수 있는 모델을 선택하고 이로부터 재료내 결합성분들의 양을 열역학적 변수 및 조성에 대해 계산해 낸다. 우리가 얻고자 하는 산소 부정비량의 절대값은 식 (1)과 같이 이온의 공격자 및 침입자 등과 같은 이온 결합들의 농도로 나타나는 값이므로

$$\delta = [V_{Co}'] - [Cu_i] \tag{1}$$

모델링을 통해 각 이온 결합성분들의 농도를 구하면 결국 산소부정비량의 절대값을 계산해 낼 수 있다. 한편 본 연구에서는 일반적으로 결합농도들의 계산과정에 도입되는 열역학적 변수들 이외에 시편 성분의 휘발로 인한 영향을 새로운 변수로 도입하였다. 즉 시편성분의 휘발이 일어나면 측정시간에 따라 시편의 조성 및 결합 농도의 변화가 생길 것이므로 이를 고려하여 시간 의존성을 가진 시편조성 및 결합농도를 계산하였다. 본 연구에서는 Cu 성분의 휘발효과를 정량화하기 위해 $(Co_{1-x}Cu_x)_{1-\delta}O$ 시편을 실제 상황과 똑같이 전기화학전지에 넣은 여러 개의 시편전지를 만들고 열처리 시간을 달리하며 이에 따른 조성의 변화를 관찰하였다. 결과 $(Co_{1-x}Cu_x)_{1-\delta}O$ 내 Cu의 휘발은 조성에는 큰 상관없이 시간에 선형적으로 비례하는 것으로 관찰되었으며 그 속도는 1000°C 에서 $2.7 \times 10^{-5} \text{h}$ 로 나타났다.

한편 본 연구에서는 결합구조 해석을 위해 다양한 결합종들의 그룹을 설정하고 실험값을 fitting 해보고 있는데 이와 관련된 자세한 내용은 현재 전산모사를 이용하여 결합구조 모델링을 중점적으로 다룬 다음 논문¹³⁾에서 다루기로 하며 본 고에서는 그 중 $x=0.046$ 인 조성을 예로 들어 지금까지 실험결과를 가장 잘 설명하고 있는 결합구조 모델을 선택하여 소개하기로 하겠다. 본 연구에서 선택한 결합종은 먼저 Cu의 경우 $Cu_{Co}^\bullet, Cu_{Co}^\bullet, Cu_i$ 세가지를 주요결합으로 도입하였고 그 외 모구조 내의 V_{Co}^\bullet 과 정공, H를 $(Co_{1-x}Cu_x)_{1-\delta}O$ 재료내의 주요결합으로 설정하였다. 위 결합들의 생성반응과 결합간의 반응평형과 관련된 식들을 정리해보면, 먼저

이온 결합 생성 반응으로는



를 들 수 있고 이들 결합간의 전하중성조건은

$$2[\text{V}_{\text{Co}}''] = [\text{Cu}_{\text{Co}}^\cdot] + [\text{h}^\cdot] + [\text{Cu}_\text{i}] \quad (5)$$

로 정의할 수 있다. 한편 $(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_{1-\delta}$ O내 첨가물의 분율을 x 는

$$x = \frac{[\text{Cu}_{\text{Co}}^\cdot] + [\text{Cu}_{\text{Co}}^\times] + [\text{Cu}_\text{i}]}{1 - [\text{V}_{\text{Co}}''] + [\text{Cu}_\text{i}]} \quad (6)$$

로 나타낼 수 있는데 이때 $(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_{1-\delta}$ O내의 Cu가 시간에 따라 휘발을 하면서 조성이 변하므로 첨가물의 분율 x 는 Cu의 휘발속도를 도입하여

$$x(t) = x(t=0) - \beta t \quad (7)$$

와 같이 시간의 함수로 나타낼 수 있다. 이때 β 는 Cu의 휘발 속도로 본 연구에서는 1000°C 에서 $2.7 \times 10^{-5}/\text{hr}$ 로 나타났다.

이와 같이 식 (1-7)에서 보면 각 결합의 농도는 온도, 산소분압 등의 열역학적 변수에만 의존하는 것이 아니라 시간에 따른 조성 변화 때문에 시간에도 의존한다는 점을 알 수 있다. 따라서 전하적정으로 발생하는 산소 부정비량의 변화량 $\Delta\delta$ (식 8):

$$\Delta\delta = ([\text{V}_{\text{Co}}''] - [\text{Cu}_\text{i}])_t - ([\text{V}_{\text{Co}}''] - [\text{Cu}_\text{i}])_i \quad (8)$$

는 주어진 비선형 방정식들(식 1-7)을 연립하여 각 결합 농도와 시간의 함수로 나타낼 수 있으며 이를 이용하여 실험결과를 fitting 하고 그 결과로부터 각 결합농도의 분포를 알아낼 수 있다. 본 연구에서 구한 실험결과에 대한 fitting 결과와 이로부터 계산한 각 결합농도들의 분포가 Fig. 7, 8에 나와있다. 계산 결과에 따르면 $(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_{1-\delta}$ O내의 산소 부정비량 변화는 $\text{Cu}_{\text{Co}}^\times$, $\text{Cu}_{\text{Co}}^\cdot$, Cu_i 등의 결합종들을 포함한 모델로 잘 fitting이 되었는데 Fig. 8의 결과에서 보면 여러 이온 결합종 중 2가를 가진 Cu가 Co를 치환한 형태인 $\text{Cu}_{\text{Co}}^\times$ 가 실험 전 영역에서 가장 주요한 결합으로 나타났으며 침입자 자리에 있는 Cu는 저 산소분압 영역에서

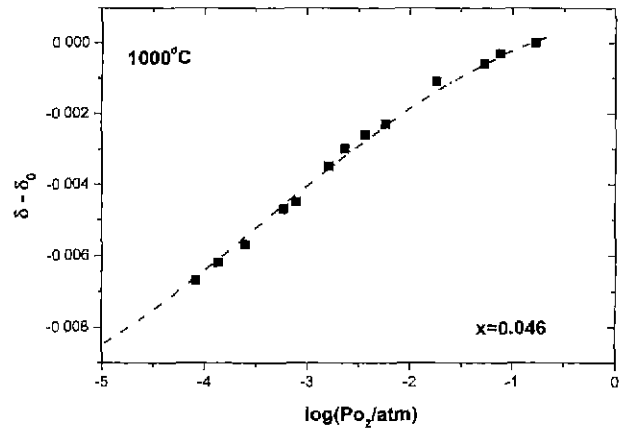


Fig. 7. Theoretical fitting of the relative variation of the non-stoichiometry for $x=0.05$ in $(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_{1-\delta}$ O.

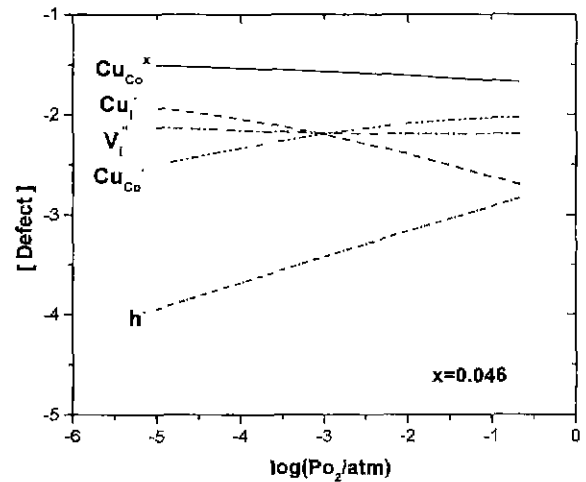


Fig. 8. Defect concentrations, calculated for $x=0.05$ in $(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_{1-\delta}$ O.

Co를 치환한 3가의 Cu는 고 산소분압에서 우세한 결합으로 나타났다.

이상의 결과에서 보듯이 본 연구에서 행한 모델계산을 통해서도 CoO 화합물내에 Cu가 첨가된 경우 양이온 침입자 결합이 존재한다는 사실이 확인이 되었다. 다만 앞선 연구⁸⁾와 다르게 3가의 Cu 이온도 고산소분압 영역에서 상당량 존재하는 것으로 나타났다. 이러한 차이는 본 연구에선 실제 결합구조 모델링시 시편 성분의 휘발을 고려한데 반해 앞선 연구에선 이를 고려치 않았기에 앞선 연구에서 찾아내지 못한 3가 Cu 이온의 존재가 본 연구를 통해 확인된 것으로 생각된다. 현재 다른 조성 영역에서의 모델계산들도 진행중이며 특히 계산된 결합구조로부터 실제 전하 이동 특성들이 어떻게 해석되어지는지를 확인해 보기 위해 Nicole¹²⁾이 보고한 $(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_{1-\delta}$ O의 전기 전도도의 결과를 본 연구에 도입하여 해석중에 있다. 이에 대한 자세한 내용은 다음 논문¹³⁾에 소개될 예정이다.

4. 결 론

전하적정법을 이용하여 $(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_{1-\delta}$ O의 산소 부정비량을 1000°C 에서 산소분압을 변수로 하여 측정하였다. $(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_{1-\delta}$ O내의 산소 부정비량은 첨가된 Cu의 양에 비례하여 그 산소분압 의존성이 증가하였으며 이러한 결과는 앞선 열중량 분석법의 결과와도 일치하였다. 그러나 그 절대치는 서로 다르게 나타났는데 $(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_{1-\delta}$ O내 Cu 성분의 휘발이 가장 큰 원인인 것으로 나타났다. 본 연구에서는 이러한 임의 성분의 휘발효과를 결함구조 해석에 도입하였으며 결과 실험결과를 잘 설명할 수 있었다. 결함구조 모델링에 따르면 $(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_{1-\delta}$ O내 가장 주요한 결함은 Co를 치환한 2가의 Cu 이온이었으며 Co를 치환한 3가의 Cu 이온과 침입자 자리에 있는 1가의 Cu 이온이 주요 결함으로 나타났다.

REFERENCES

1. A. J. Bosman and C. Crevecoeur, "Electrical Conduction in Li-Doped CoO," *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 1151-1160 (1969).
2. K. Hoshino and N. L. Peterson, "Diffusion and Correlation Effects in Iron-Doped CoO," *J. Phys. Chem. Solids*, **46**(2), 229-240 (1985).
3. G. Pelot-Ervas, P. Ochin and B. Sossa, "Transport Properties in Pure and Lithium Doped Cobaltous Oxide," *Solid State Ionics*, **12**, 277-293 (1984).
4. J. Nowotny, I. Sikora and M. Rekas, "Defect Structure and Electrical Properties of Undoped and Cr-Doped CoO," *J. Electrochem. Soc.*, **131**(1), 94-100 (1984).
5. W. K. Chen and R. A. Jackson, "Oxygen Self-Diffusion in Undoped and Doped Cobaltous Oxide," *J. Phys. Chem. Solids*, **30**(6), 1309-1314 (1969).
6. M. Martin, "Diffusion and Demixing in Heterovalently Doped CoO," *Metallurgy and Faraday Eng.*, **20**(1), 125-134 (1994).
7. R. Schmackpfeffer and M. Martin, "Tracer Diffusion and Defect Structure in Ga-Doped CoO," *Phil. Mag.*, **A68**, 747-765 (1993).
8. K. N. Kraft, "Thermogravimetrische Untersuchungen zur Defektstruktur einiger Dotierter Metalloxide," Ph. D. Thesis, Univ. Hannover, Germany, 1994.
9. K. N. Kraft and M. Martin, "A Thermogravimetric Study of the Non-stoichiometry of Iron-Doped Nickel Oxide $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_{1-\delta}$ O," *The Kor. J. Ceram.*, **4**(2), 156-161 (1998).
10. S.-H. Kang and H.-I. Yoo, "Nonstoichiometry (δ) of $(\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x})_{3-\delta}$ O₄ Ferrite Spinel," *Solid State Ionics*, **86-88**, 751-755 (1996).
11. S.-H. Kang, J.-H. Lee, H.-I. Yoo, H. S. Kim and Y. W. Lee, "Non-stoichiometry, Electrical Conductivity and Defect Structure of Hyper-stoichiometric UO_{2+x} at 1000°C ," *J. Nucl. Mater.*, **277**, 339-345 (2000).
12. N. Hilbrandt, "Zur Elektrischen Leitfaehigkeit und Entmischung von Kupfer Dotiertem Cobalt(II)oxid," Diploma Thesis, Univ. Hannover, Germany, 1993.
13. M. Schroeder, J.-H. Lee, N. Hilbrandt and M. Martin, "On the Defect Structure of Copper-Doped Cobalt Oxide $(\text{Co}_{1-u}\text{Cu}_u)_{1-\delta}$ O," to be submitted to *J. Phys. Chem. Solids*.