

## 전하량적정법에 의한 $Ni_{1-x}O$ 의 Nonstoichiometry 측정

서상혁 · 오승모

서울대학교 공과대학 공업화학과  
(1991년 8월 28일 접수)

### Coulometric Titration for the Determination of Nonstoichiometry in $Ni_{1-x}O$

Sang-hyuk Suh and Seung-Mo Oh

Department of Chemical Technology, College of Engineering  
Seoul National University, Seoul 151-742, Korea  
(Received August 28, 1991)

#### 요 약

전하량적정법에 의해  $Ni_{1-x}O$ 의 비화학양(nonstoichiometry)를 측정하였고 결함모델을 확인하였다. 0.1-0.21 atm의 산소분압과 1123-1198K의 온도범위에서  $Ni_{1-x}O$ 의 비화학양은  $Po_2^{1/4}$ 에 비례하였다. 이러한 산소분압의 의존성으로부터  $Ni_{1-x}O$ 의 주 결함은 singly 이온화된 Ni 빈자리임을 확인할 수 있었다.  $T=1173K$ 와  $Po_2=0.21$  atm인 조건에서  $x=1.21 \times 10^{-4}$ 의 값을 가졌다. 제안된 결함모델로부터 결함의 표준생성엔탈피를 계산하였는데 0.95 eV의 값을 가졌다. 1248K 이상의 온도에서는 doubly 이온화된 빈자리로의 전이가 나타나기 시작하였다.

**Abstract :** Nonstoichiometry and defect model for  $Ni_{1-x}O$  were determined by coulometric titration method. In the temperature range of 1123-1198K and oxygen partial pressure of 0.21-0.1 atm, the nonstoichiometry was found to be proportional to the fourth root of the oxygen partial pressure. This pressure dependence can be explained by the fact that nonstoichiometric  $Ni_{1-x}O$  contains singly ionized metal vacancies as the predominant point defects. At  $T=1173K$  and  $Po_2=0.21$  atm, the nonstoichiometry,  $x$  was  $1.21 \times 10^{-4}$ . The standard formation enthalpy of defects in  $Ni_{1-x}O$  was found, on the basis of this defect model, to be 0.95 eV. Also the result indicates that both of singly and doubly ionized metal vacancies are simultaneously present at above 1248K

#### 1. 서 론

열전재료의 효율은 재료의 열기전력 (thermoelectric power, Seebeck coefficient)  $\theta$ 와 전기전도도  $\sigma$ , 그리고 열전도도  $\kappa$  값으로 정의되는 "figure of merit"

$Z$ 의 크기에 의해 결정된다.

$$Z = \frac{\theta^2 \times \sigma}{\kappa}$$

이때 위의 세 파라미터는 재료의 화학조성 또는

비화학량(nonstoichiometry), 결합의 종류, 작동 온도 및 압력과 같은 열역학적 변수와 재료의 미세구조에 영향을 주는 여러 공정변수에 의해 결정된다.

암염의 격자구조를 갖는 NiO는 고온열전재료의 후보로서 많은 연구의 대상이 되어 왔다. 이는 열역학적으로 안정한 온도와 산소압력의 범위내에서 Ni의 빈자리(vacancy)가 주 결합인 nonstoichiometric 화합물이며 p-형 반도체 특성을 갖는다. 이를 열전재료로 고려할때 Ni 빈자리의 양과 이들의 이온화 상태에 따라 Z 값을 결정하는 전기전도도, 열기전력, 그리고 열전도도의 값이 직접적으로 영향을 받으므로 이의 열전재료특성을 조사하기 위해서는 먼저 온도와 산소압력에 따른 비화학량과 결합의 이온화 상태가 규명되어야 한다.

산화물 반도체의 비화학량을 측정할 수 있는 방법으로 여러가지가 제시되었다. 즉, 일정한 온도와 산소분압하에서 annealing 된 금속 산화물의 원소분석을 통한 화학분석법[1]과, 일정한 산소분압 하에서 가열하여 열역학적 평형에 도달한 후 무게측량을 하는 중량 측정법[2,3] 및 전기화학적 방법인 전하량 적정법(coulometric titration)이 알려져 있다[4,5].

$Ni_{1-x}O$ 의 온도와 산소압력에 따른 양이온 빈자리의 농도는 여러 문헌에 보고된 바 있다. 그러나 Ni 빈자리의 이온화 상태에 대해서는 같은 온도와 산소분압 조건에서도 서로 상반되는 결과를 보여주고 있는데, 일부는 주된 결합이 singly 이온화된 Ni의 빈자리라고 보고하였으나[6~8] 다른 일부는 doubly 이온화된 Ni의 빈자리라고 보고하였다[2,4,5,9~11]. 또한 두 가지 모두가 동시에 존재한다고 보고한 바도 있다[3, 12~18]. 본 연구에서는  $Y_2O_3$ 로 안정화된 zirconia를 전해질로 한 Galvanic cell을 제작하여 전하량적정법에 의해  $Ni_{1-x}O$ 의 비화학량을 측정하고 또한 Ni 빈자리의 이온화 상태를 조사하여 이들의 열전특성 조사를 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2. 1. 실험장치

Fig. 1과 2는 전하량 적정을 위한 Galvanic cell과 그 부대장치를 보여 주고 있다. Cell을 구성하고 있는 알루미늄아 뚜껑은 외경이 1.5 cm인 알루미늄 도가니(Alfa Products, open porosity=0, 밀도=3.7~3.95,

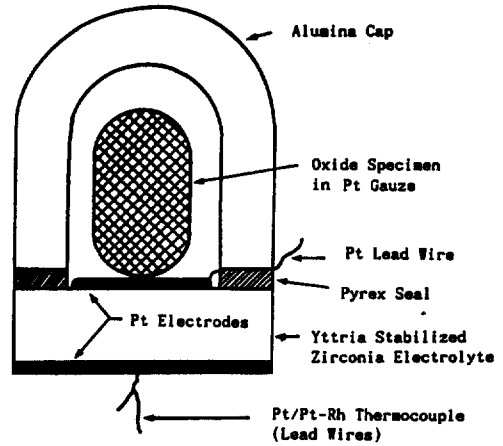


Fig. 1. Schematic drawing of the Galvanic cell for coulometric titration.

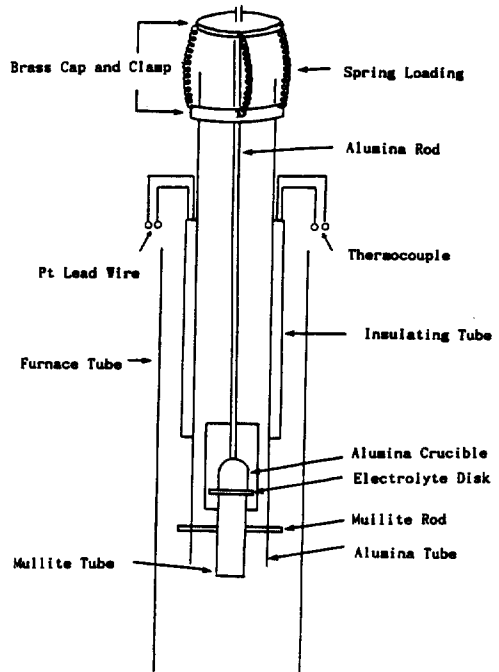


Fig. 2. Experimental setup for coulometric titration.

Tammann type)을 절단하여 높이가 1.5 cm 되게 하였다. 고체전해질로는 직경 2.2 cm, 두께 0.3 cm인 8

mol % YSZ 디스크(고신 열관리(주) 제공)를 사용하였다. Zirconia 디스크와 alumina 뚜껑 사이에 pyrex ring(diameter=1.5 cm, thickness=0.1 cm)을 끼워 놓은 후 가열하여 스프링에 의한 압력을 주어 sealing 하였다. 효과적인 sealing 을 위하여 pyrex 와 접촉하는 부분을 다이아몬드 paste 로 polishing 하였다. Zirconia 디스크의 양면에 백금전극을 접착시켜야 하는데 이를 위해 백금 paste(Ferro Corp. 4082)를 붓으로 칠하고 100~150 °C 에서 15 분간 건조시킨 후, 1000 °C 에서 15 분간 소결하여 사용하였다. Lead 선은 직경 0.127 mm 인 백금선을, 열전대로는 Pt/Pt-Rh 을 사용하였고 NiO 시편은 Alfa 사 제품으로 99.999 % 의 순도를 가졌으며 성형한 후 백금도가니에 넣고 1050 °C 에서 3 시간 동안 소결하고 이를 다시 chunk 로 만들어 사용하였다.

전하량적정을 위해 EG & G PARC 사의 Model 173 Potentiostat/Galvanostat 을 이용하여 일정전류에서 galvanic 반응을 수행하였고 cell 내부의 산소분압은 cell 내부와 외부의 산소분압 차이에 의해 발생하는 기전력을 측정함으로써 결정하였다. 이를 위해 Yokogawa Model 7562 digital multimeter 를 사용하였다.

2. 2. 실험이론

전하량적정은 다음과 같은 방법에 의해 수행되었다.



측 위와 같이 구성된 cell 의 내부에 시편을 넣고 온도는 일정하게 유지하면서 cell 내의 산소분압을 galvanic 반응을 통하여 조절하여 주고 시편이 열적평형에 도달한 후 평형상태의 산소분압 하에서 비화학양, x 를 결정하였다. 실험조건중 결정적인 요구조건은 cell 내부와 외부사이를 산소는 물리적 확산에 의해 이동하는 것이 아니고, ZrO<sub>2</sub> 디스크에 부착된 백금전극에서 전기화학반응에 의해 환원되어 oxide 이온으로 전환된 후 ZrO<sub>2</sub> 전해질을 통하여 이동되어야 한다. 즉 leak 가 없어야 한다.

Cell 내부로부터 외부로 이동된 산소의 mole 수, Δno<sub>2</sub> 는 일정전류 I 를 t 초 동안 흘려주었을 때

$$\Delta n_{O_2} = \frac{It}{4F} = \Delta n_{O_2}(sp) + \Delta n_{O_2}(gas) \tag{1}$$

로 표현되는데, 이때 Δno<sub>2</sub>(gas)=ΔPo<sub>2</sub>V/RT 식에 의해 Δno<sub>2</sub>(gas) 를 계산할 수 있다. 여기서 V 는 cell 의 dead volume(cell 내부 부피 중 시편과 백금망의 부피를 제외한 부분) 을 말하며, ΔPo<sub>2</sub> 는 적정 전 cell 내부의 산소분압(0.21 atm) 과 galvanic 반응에 의해 일부의 산소를 빼낸 후 Ni<sub>1-x</sub>O 가 열적평형에 도달했을 때 cell 내부의 산소압력과의 차이를 나타낸다. Δno<sub>2</sub>(sp) 는 적정전 산소분압 0.21 atm 하에서 열적평형에 있던 시편이 감압 후 다시 열적평형에 도달하면서 유출된 격자산소의 양을 뜻한다.

cell 내의 산소분압은

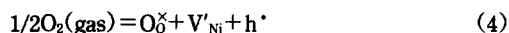
$$P_{O_2} = P_{O_2}(ref) \exp(-4EF/RT) = 0.21 \exp(-4EF/RT) \tag{2}$$

의 식에 의해 산소분압차이에 의한 cell 의 외부와 내부 백금전극의 전위(E) 차이를 측정하여 계산할 수 있다. 이렇게 계산된 Δno<sub>2</sub>(gas)의 값을 Δno<sub>2</sub>=It/4F 의 값에서 빼주면 Δno<sub>2</sub>(sp) 을 계산할 수 있다. Δx, 즉 일정 온도에서 산소분압이 0.21 atm 인 경우의 비화학양과 감압 후 열적평형에 도달하여 산소분압이 Po<sub>2</sub> 인 조건에서 비화학양값의 차이는

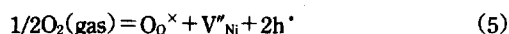
$$\Delta x = \frac{2N_{NiO} \Delta n_{O_2}(sp)}{m_{NiO}} \tag{3}$$

로 나타낼 수 있다. 이때 N<sub>NiO</sub> 는 NiO 의 분자량을 m<sub>NiO</sub> 는 시편의 무게를 나타낸다.

온도가 일정할때 x 의 값은 산소분압에 의해 결정된다[19]. 즉 Ni<sub>1-x</sub>O 의 결합생성반응은 Ni 의 빈자리가 singly 이온화 되면



doubly 이온화되면



의 식으로 표현되는데, 위 두 결합생성반응의 평형상수를 각각 K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub> 라 할 때 비화학양 x 는

$$x = K_1^{1/2} P_{O_2}^{1/4} \text{ (singly ionized)} \tag{6}$$

$$x = (K_2/4)^{1/3} P_{O_2}^{1/6} \quad (\text{doubly ionized}) \quad (7)$$

식에 의해 결정된다. 위의 두식을 다음과 같은 식으로 일반화 할때

$$x = k P_{O_2}^{1/n} \quad (8)$$

Ni 빈자리가 singly 이온화된 결합일 경우  $n=4$  와  $k=K_1^{1/2}$ 가 되며, doubly 이온화된 결합일 경우  $n=6$  와  $k=(K_2/4)^{1/3}$ 의 값을 갖게된다. 따라서  $\Delta x$ 는

$$\begin{aligned} \Delta x &= [x - x(\text{ref})] = ([V_{Ni}] - [V_{Ni}](\text{ref})) \\ &= k [P_{O_2}^{1/n} - P_{O_2}(\text{ref})^{1/n}] \quad (9) \end{aligned}$$

의 식으로 표현되며 이는 (1), (3), (9)식을 결합하여 다시 다음과 같이 유도될 수 있다.

$$\frac{I_t}{4F} - \Delta n_{O_2}(\text{gas}) = \frac{k \cdot m_{NiO}}{2N_{NiO}} [P_{O_2}^{1/n} - P_{O_2}(\text{ref})^{1/n}] \quad (10)$$

식 (10)에서 좌변의 값을  $[P_{O_2}^{1/n} - (0.21)^{1/n}]$ 에 대해 plot 하면 직선의 기울기를 보여야 하는데 기울기가 직선인 조건을 만족하는  $n$  값을 구하여 결합의 종류를 결정할 수 있다. 또한 기울기 값으로부터  $k$  값이 구해지므로 식(8)에 의해 일정온도에서 산소분압에 따른 비화화학양,  $x$ 를 구할 수 있다.  $n$  값이 결정되어 Ni 빈자리의 이온화 상태를 알 수 있게 되면 결합의 표준 생성엔탈피(standard formation enthalpy)를 Gibbs-Helmholtz 식에 의해 구할 수 있다[19].

$$\frac{\partial(-\ln k)}{\partial(1/T)} = \Delta H_f^{\circ}/3R \quad (n=6) \quad (11)$$

$$= \Delta H_f^{\circ}/2R \quad (n=4) \quad (12)$$

### 3. 결과 및 고찰

본 실험에서 정확한 전하량 적정을 위해서는 산소의 물리적 확산에 의한 이동이 없어야 한다. 산소의 물리확산은 alumina 뚜껑, zirconia 디스크를 통해서도 가능하지만 주된 경로는 pyrex seal 일 것으로 추정된다. 이러한 leak의 유무를 확인하는 것이 우선 과제인데 이를 위해서 일정량의 산소를 cell의 내부로부터 빼낸 후 두 백금전극 사이의 전위의 변화를 관찰하였다. 약 2-3 시간 동안 전위변화를 관찰한 결과

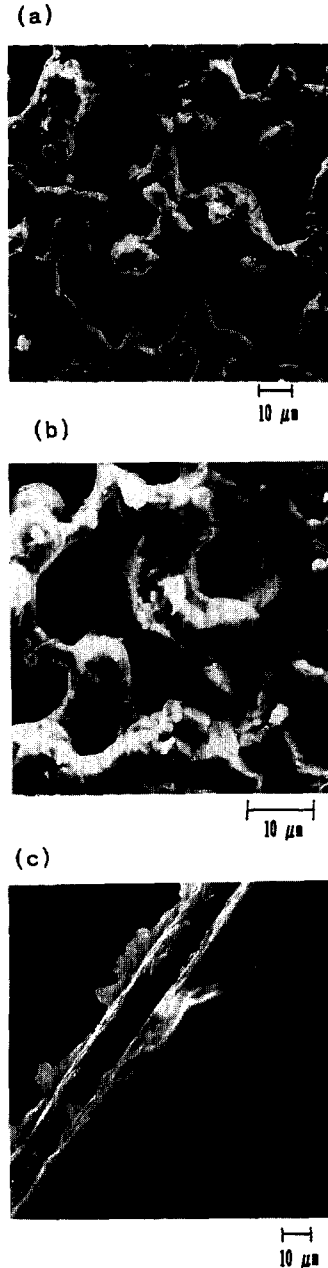


Fig. 3. SEM photographs of Pt electrode on YSZ electrolyte.

(a),(b); top view showing the morphology of Pt electrode.

(c); side view showing the thickness of Pt electrode.

cell 내부의 산소분압이 비교적 큰 경우에는 전위의 변화가 거의 없었으나 산소의 분압이 적을 수록 시간에 따른 전위의 변화가 커지는 것을 볼 수 있었다. 따라서 cell 내부의 산소압력이 0.1-0.21 atm의 범위 내에서만 실험을 수행하였다. 또한 1275 K 이상의 온도에서는 leak가 심하여 결과의 해석이 곤란하였으므로 이보다 낮은 온도에서만 실험을 수행하였다. Leak가 심해지는 이유는 pyrex의 점도가 약해져 효과적인 seal이 되지 못하기 때문으로 추정된다. 전극반응, 즉 분자상태 산소의 환원과 oxide 이온의 산화반응은 백금, 전해질 및 산소의 삼상경계면에서 이루어지게 되는데 이를 위해 백금은 넓은 표면적과 고른 분산도를 가져야 한다. Fig. 3은 전해질 표면에 코팅된 백금 전극의 SEM 사진을 보여주고 있다. 사진에서 보듯이 전해질 표면에 소결된 백금이 고루 분포되어 있고 입자간에 서로 연결되어 있으며 삼상 경계면이 잘 발달되어 있음을 볼 수 있다. 백금층의 두께는 약 10 μm 정도되었다.

3. 1. Cell 내부의 부피측정

Cell 내부의 부피를 측정하기 위해 시편과 백금망을 넣지 않은 cell에 일정량의 산소를 galvanic 반응에 의해 cell 내부로부터 빼낸 후 내부의 산소분압을 측정하여 다음 식에 의해 계산하였다. 이때 ΔP<sub>O<sub>2</sub></sub>는 산소를 빼내기 전과 후의 cell 내부 산소분압을 전위차 측정을 통하여 구한 값이고 Δn<sub>O<sub>2</sub></sub>은 galvanic 반응을 통하여 흘러준 전하량으로부터 구한 cell 내부로부터 빠져나온 산소의 mol 값이다.

$$\Delta n_{O_2} = \frac{It}{4F} = \frac{\Delta P_{O_2} V}{RT} \quad (13)$$

Table 1. Volume Measurement by Coulometric Titration(I=150μA).

Temp (K)	E1 (mV)	E2 (mV)	Time (s)	Volume (mL)	Rel.Err (%)
1276	0.1188	-0.5959	100	0.7389	0.11
	-0.1526	-0.2972	20	0.7431	0.46
1240	-0.0226	-0.3678	50	0.7364	0.45
	-0.0608	-0.1976	20	0.7403	0.08

E1 : emf before titration

E2 : emf after titration

Table 1은 부피측정한 결과를 보여주고 있다. 이 결과는 앞서 언급한 바와 같이 산소의 leak가 무시할 만큼 적은 조건에서 측정한 값인데 4회 측정결과의 평균값은 0.7397 ml였고 0.0024 ml의 편차를 보여주었다. 전하량 적정 시 cell의 부피(dead volume)는 시편과 백금망의 부피만큼 감소하게 되는데 NiO sample과 Pt 망의 부피는 이들의 무게를 측정하여 밀도 값으로 부터 계산하였다.

3. 2. 전하량적정

적정을 하기 전에 cell 내부와 외부의 전극을 연결하여 cell 내부의 산소분압이 대기압과 같도록 하였다. 두 전극 사이의 전위가 E=0±0.05 mV를 보일 때 200 μA의 정전류를 사용하여 시간을 조절하므로써 일정량의 산소를 cell 외부로 빼주었다.

적정을 한 후 cell 내부의 산소분압 하에서 NiO가 열적평형에 이르게 되므로 전위차이로 측정되는 cell 내부의 산소압력은 시간이 경과함에 따라 평형상태의 값으로 이동될 것이다. 이와같은 적정 후 시간에 따른 내부 산소압력의 변화추이를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보듯이 대기압에서 열적평형에 있던 시편이 더 낮은 산소압력 하에서 평형상태로 전이되면서 격자산소가 떨어져 나오므로 산소압력은 증가하다가 평형압력으로 접근되어 감을 볼 수 있다.

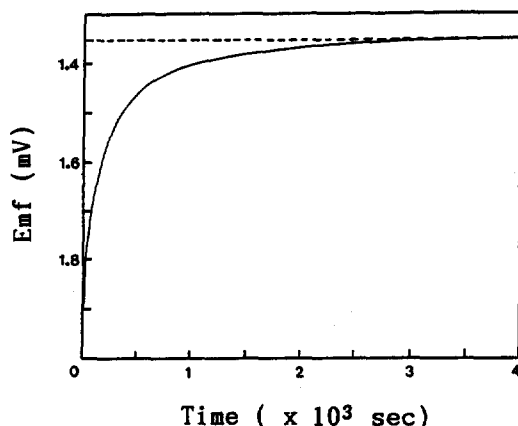


Fig. 4. Emf vs. time profile after titration at 1123K. The P<sub>O<sub>2</sub></sub> inside the cell is approaching the equilibrium value.

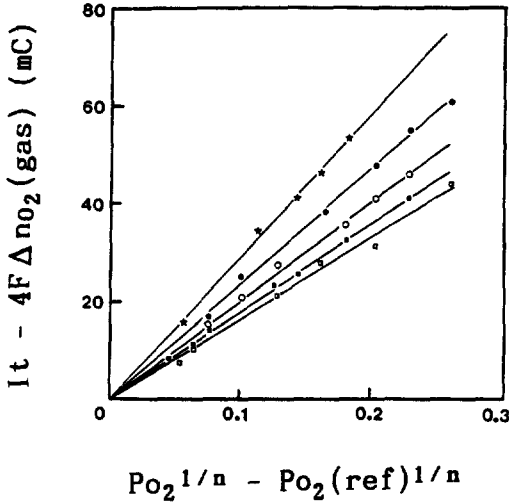


Fig. 5. Oxygen partial pressure dependence of the nonstoichiometry in  $Ni_{1-x}O$  at various temperatures.

(□) : 1123K (■) : 1148K (○) : 1173K  
 (●) : 1198K (★) : 1248K

NiO의 전하량 적정을 통해 얻어진 data로부터  $[It - 4F \cdot \Delta n_{O_2}(\text{gas})]$  vs  $[Po_2^{1/n} - 0.21^{1/n}]$ 의 plot을 한 것을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서는 각 온도에 대해 least square method에 의해서 식(10)에 가장 우수한 직선성을 보이는 n의 값에 대한 plot이며 이 n과 k 값을 Table 2에 나열하였다. 나열된 결과를 보면 1123-1198K의 온도범위에서 최적의 n값은 3.8-4.4를 보였다. 따라서 이 온도범위에서는 singly 이온화된 Ni 빈자리가 주된 결함임을 확인할 수 있고 1248K에서는  $n=5.2$ 의 값을 가지므로 singly 이온화된 결함과 doubly 이온화된 결함이 혼재한다고 추측할 수 있다.

Table 2. n and k Values at Various Temperatures

T(K)	(1/T) × 10 <sup>4</sup>	n	k	lnk
1123	8.905	4.2	1.09 × 10 <sup>-4</sup>	-9.124
1148	8.711	4.4	1.21 × 10 <sup>-4</sup>	-9.018
1173	8.525	3.8	1.33 × 10 <sup>-4</sup>	-8.926
1198	8.347	4.2	1.49 × 10 <sup>-4</sup>	-8.812
1248	8.013	5.2	1.95 × 10 <sup>-4</sup>	-8.559

Tretyakov 등[5]도 전하량적정법에 의해 NiO의 결함구조를 조사하였는데 이들은 1109-1359K의 온도범위에서  $n=5.7-6.1$ 의 값을 가지므로 doubly 이온화된 결함이 주종을 보고하여 본 연구의 결과와 대조적인 결과를 제시하였다.  $Ni_{1-x}O$ 의 빈자리의 이온화 상태에 대해서는 같은 온도와 산소분압 조건에서도 여러 발표가 서로 상반되는 결과를 보이고 있다. 이러한 이유는 NiO의 순도, 제조방법이 서로 다른 이유뿐 아니라 측정방법의 종류도 전하량 적정[5], 전도도 측정[2,7,16], 양이온의 확산계수 측정[13] 등으로 서로 다른데서 기인한다고 추측할 수 있다. 본 연구의 결과는 두 종류의 빈자리가 동시에 존재한다는 여러 결과[3,12~18]와 일치하고 있다. 그 중 하나의 예로, Farhi와 Petot-Ervas[16]는 전도도 측정방법을 통하여 1273-1673K와  $1.89 \times 10^{-4} - 1 \text{ atm}$ 의 산소분압 범위에서 n 값을 측정하였는데 온도가 증가함에 따라 n 값이 4-6의 범위 내에서 점차적으로 증가한다고 보고하였다. 따라서 그들은 온도가 증가함에 따라 결함의 형태가 singly 이온화된 상태에서 doubly 이온화된 상태로 이전된다고 제안하였다. 본 연구의 실험조건 중 온도는 Farhi의 온도조건보다 낮은 영역이다. 일반적으로 온도가 낮을수록 singly 이온화된 양이온 빈자리의 생성이 유리한 점을 고려할 때 Farhi 등의 결과에서 온도가 낮을수록  $n=4$ 의 값으로 접근하였으므로 이보다 낮은 온도에서  $n=4$ 의 값을 갖는다는 본 연구의 결과는 타당하다고 할 수 있다. 또한 본 연구의 산소압력조건은 0.21-0.1 atm으로 Farhi 등의 조건과 비교하여 볼 때 산소분압이 높은 영역에 해당된다. Singly 이온화된 Ni의 빈자리는  $Po_2^{1/4}$ 에 비례하고 doubly 이온화된 Ni 빈자리는  $Po_2^{1/6}$ 에 비례하므로 두 종류의 이온화 상태가 공존할 경우 산소압력이 높은 영역일수록 singly 이온화된 빈자리가 우세하게 된다. 본 연구결과는 이러한 일반적인 경향과 일치하고 있으며 또한 두 종류의 결함이 공존한다는 여러 연구결과를 뒷받침해주고 있다.

NiO 시편에서 결함의 이온화 정도에 관한 많은 연구결과가 서로 상반되는데 이는 불순물의 영향이라고 제안되었다[20]. 불순물 중에도 Ni의 산화수와 다른 +1 또는 +3의 산화수를 갖는 금속이온이 문제가 되는데 본 실험결과 금속결합의 물분율이 10<sup>-4</sup> 정도되므로 이들 aliovalent 금속이온의 양이 이 정도 된다면 결과의 해석이 잘못될 수 있다. 불순물은 시

료자체가 가질 수 있고(본 실험의 시료는 10 ppm 정도) 또한 시료의 준비 및 실험과정에서 유입될 수 있다. 본 실험에서 적정도중 알루미늄 뚜껑과의 접촉으로 유입될 가능성이 가장 클것으로 생각되는데 이를 확인하기 위해 적정을 마친 시료의 분순물양과 종류를 ICP에 의해 분석하여 그 결과를 Table 3에 나열하였다. 결과에서 보듯이 분순물 중에서 Co의 양이 9.7 ppm으로 가장 많고 Fe와 Al의 양은 1 ppm 이하임을 알 수 있다. 이로부터 알루미늄 도가니로부터 불순물의 유입은 없었다고 판단된다. 또한 Co나 Fe은 NiO와 같이 암염의 구조를 갖는 CoO와 FeO의 형태로 존재할 것으로 이들의 산화수는 +2라고 예상할 수 있다. 이러한 사실을 종합해 볼때 실험결과가 불순물에 의해 잘못 해석된것이 아님을 알 수 있다.

Table 3. Impurity Levels (in ppm) in Ni<sub>1-x</sub>O Sample

Co	9.7
Fe	0.7
Al	0.6

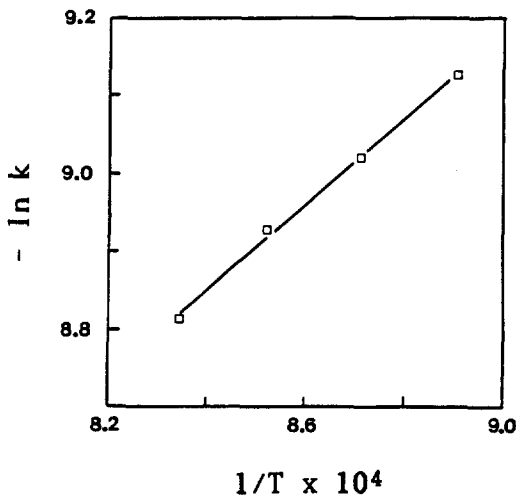


Fig. 6. Temperature dependence of the cation vacancy fraction in Ni<sub>1-x</sub>O at Po<sub>2</sub>=1 atm.

Fig. 6은  $-\ln k$  vs  $1/T$ 의 plot을 보여주고 있다. 식 (8)로부터  $k$  값은 산소의 분압이 1기압인 조건에서 Ni 빈자리의 몰분율을 나타낸다. Fig. 6의 기울기와 절편 값으로부터 Ni 빈자리의 몰분율은 다음 식으로 표현할 수 있다.

$$x = [V_{Ni}] = 0.02 P_{O_2}^{1/4} \exp(-11000/RT) \quad (14)$$

위의 식으로부터 1173K와 Po<sub>2</sub>=0.21 atm인 경우  $x = 1.21 \times 10^{-4}$ 의 값을 가짐을 알 수 있다.

Gibbs-Helmholtz 식 (12)에 따르면 그림 6의 기울기는  $\Delta H^\circ/2R$ 을 나타낸다. 이로부터 singly 이온화된 Ni 빈자리의 표준생성 엔탈피를 구한 결과 0.95 eV의 값을 보였다.

#### 4. 결 론

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 안정화된 zirconia 전해질과 백금전극으로 이루어진 galvanic cell에서 전하량적정법을 이용하여 Ni<sub>1-x</sub>O의 비화학량과 결합의 형태를 조사하였다. 주요 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. Ni<sub>1-x</sub>O의 주된 결합은 1123-1198 K의 범위에서 singly 이온화된 Ni의 빈자리였고, 1248 K 부근에서는 두 종류의 빈자리가 동시에 존재하기 시작하였다.
2. Ni 빈자리의 비화학량은 온도와 산소압력에 의해 결정되는데 T=1173K와 산소압력이 0.21 기압인 경우  $x = 1.21 \times 10^{-4}$ 로 계산되었다.
3. 결합 농도의 온도 의존성으로부터 singly 이온화된 Ni 빈자리의 표준생성 엔탈피는 0.95eV임을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

이 연구는 한국과학재단 연구비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. C. Wagner, *Progress in Solid State Chemistry*, **6**, 1(1971).
2. S. P. Mitoff, *J. Phys. Chem.*, **35**, 882(1961).

3. W. C. Tripp and N. M. Tallan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 531(1970).
4. H. G. Sockel and H. Schmalzried, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **72**, 745(1968).
5. Y. D. Tretyakov and R. A. Rapp, *Trans AIME.*, **245**, 1235(1969).
6. R. Uno, *J. Phys. Soc. Japan*, **22**, 1502(1967).
7. I. Bransky and N. M. Tallan, *J. Chem. Phys.*, **49**, 1243(1968).
8. N. G. Eror and J. B. Wagner, Jr, *Phys. Status Solidi.*, **35**, 641(1969).
9. S. Pizzini and R. Morlotti, *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 1179(1967).
10. C. M. Osburn and R. W. Vest, *J. Phys. Chem. Solids*, **32**, 1331(1971).
11. G. H. Meier and R. A. Rapp, *Z. Phys. Chem. Neue Folge.*, **74**, 168(1971).
12. J. T. Cox and C. M. Quinn, *J. Mater. Sci.*, **4**, 33 (1968).
13. M. L. Volpe and J. Reddy, *J. Chem. Phys.*, **53**, 1117(1970).
14. G. J. Koel and P. J. Gellings, *Oxid. Metals*, **5**, 185 (1972).
15. Y. Ikeda, K. Nii, G. Beranger, and P. Lacombe, *Trans. Japan Inst. Metals*, **15**, 441(1974).
16. R. Farhi and G. Petot-Ervas, *J. Phys. Chem. Solids*, **39**, 1169(1978).
17. J. Nowotony and A. Sadowski, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 24(1979).
18. N. L. Peterson and C. L. Wiley, *J. Phys. Chem. Solids*, **46**, 43(1985).
19. P. Kofstad, "Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides", Wiley Interscience, New York (1972).
20. K. Koumoto, Z. T. Zhang, and H. Yanagida, *Yogyo Kyokai Shi*, **92**, 37(1984).