

이산화세륨의 비화학량론

呂鐵鉉* · 金正根 · 柳光善 · 李殷石[†] · 崔重吉

연세대학교 이과대학 화학과

[†]청주대학교 이공대학 화학과

(1992. 10. 6 접수)

Nonstoichiometry of the Cerium Dioxide

Chul Hyun Yo*, Jeong Geun Kim, Kwang Sun Ryu, Eun Seok Lee[†],
and Joong Gill Choi

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

[†]Department of Chemistry, Chungju University, Chungju 360-764, Korea

(Received October 6, 1992)

요 약. 비화학량론적 화합물 CeO_{2-x} 의 비화학량 x 값과 전기전도도를 600~1200°C의 온도 범위와 $2 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-4}$ atm의 산소분압 범위에서 측정하였다. 결함생성 엔탈피는 흡열과정임을 보이며 산소분압 의존성 또는 $1/n$ 값은 $-1/3.18 \sim -1/3.69$ 까지 변하였다. 전기전도도의 활성화에너지와 $1/n$ 값은 각각 1.75 eV와 $-1/4$ 이었다. 비화학량 x 값, 전기전도도 σ 값 및 열역학적 데이터로부터 이산화세륨의 결함구조는 1가로 하전된 산소공위이며 과잉금속이 전도성 전자주계의 역할을 하는 n -형 반도체이다.

ABSTRACT. The x values and electrical conductivities of the nonstoichiometric compounds CeO_{2-x} have been measured in a temperature range from 600 to 1200°C under oxygen partial pressure of $2 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-4}$ atm. The enthalpy of the defect formation shows an endothermic process with the oxygen partial pressure dependence ($1/n$ value) of $-1/3.18 \sim -1/3.69$. The activation energy and $1/n$ value for the electrical conductivity are estimated as 1.75 eV and $-1/4$, respectively. According to the x values, the σ values, and the thermodynamic data, the defect structure of the ceria seems to be the formation of singly charged negative oxygen vacancies. The n -type semiconducting behaviors could be explained by the presence of excess metals in the lattice as the conduction electron donor.

서 론

대부분의 란타네원소가 3+의 산화상태일 때 열역학적으로 안정하여 M_2O_3 인 이삼산화물(sesquioxide)의 형태를 갖는데 비하여 C의 전자배치는 $4f^5 5d^1 6s^2$ 으로서 이론상 1+에서 4+까지의 모든 산화상태가 존재할 수 있다. 그 중 2+, 3+ 및 4+가 실제로 안정하며, 이삼산화물(Ce_2O_3)로부터 세리아(CeO_2)까지 넓은 범위에서 비화학량론적 조성을 갖는 것으로 알려져 있다^{1,2}. 그 중에서 $CeO_{1.818}$, $CeO_{1.778}$ 및 $CeO_{1.714}$ 등이 보고되어 있다. 세륨의 산화물 중 대표적인 두 가지는 CeO_2 와 Ce_2O_3 로서 CeO_2 는 형석(fluorite) 구조를 가지고, Ce_2O_3 는 육방형 A-형 단

순입방형 C-형의 상태가 공존하는 것으로 알려져 있다³.

이산화 세륨에 대해서 Brauer 등¹과 Bevan 등²은 685°C 이상에서 큰 비화학량을 가지며 1023°C 이상에서는 $CeO_{1.78}$ 이 된다고 보고하였다. 그리고 $Ce_{1+y}O_2$ 로 비화학량을 표시할 때 y 의 산소압력 의존성은 $-1/2 \sim -1/3$ 의 범위에서 변한다고 보고하였다. Kevane⁴은 CeO_2 의 주결함구조는 중성산소공위(neutral oxygen vacancies)와 그것의 부분적인 이온화 때문이라고 하였다. Brauer와 Gingerich⁵는 CeO_2 결정의 격자상수가 비화학량의 증가에 따라 함께 커지는 것을 발견하였다고 보고하고, 이로부터

결함구조는 금속의 틈새형(interstitial) 모델로 설명하였다.

Kofstad와 Hed⁶는 Bauer와 Bevan의 데이터를 인용하여 비화학량 y 가 $0.005 < y < 0.05$ 일 때 비화학량의 산소분압 의존성은 $-1/2 \sim -1/3$ 의 값을 가지며 이는 1가와 2가로 하전된 틈새형 세륨이온에 의한 것이며 $y \ll 0.005$ 일 때는 $-1/4 \sim -1/6$ 의 값을 갖고 이는 1가와 2가로 하전된 산소공위에 의한 것이라고 보고하였다. 이와 같은 CeO_2 의 비화학량론은 모두 n -형의 반도체임을 동의하면서도 그 주결함구조를 설명하는 데는 상당히 많은 논란이 되었다.

이산화세륨의 전기전도도는 $2+$ 와 $3+$ 이온의 첨가에 따른 이온성 전기전도가 발견됨에 따라 그 방면으로 연구가 많이 진행되었으며 순수한 이산화세륨에 대해서도 부분적인 연구가 진행된 바 있다⁷⁻¹². Blumenthal과 Hofmaier¹³는 $987 \sim 1200^\circ\text{C}$ 의 범위에서 전기전도도의 산소압력의존성이 $-1/5.7$ 이라고 보고하였으며, Greener¹⁴는 $800 \sim 1500^\circ\text{C}$ 의 더 넓은 범위에서 전기전도도를 측정하여 그 산소압력의존성이 $-1/5$ 라고 보고하였으나, 이들은 전기전도성 메커니즘을 설명할 수 없었다. Tuller와 Nowick¹⁵은 순수한 이산화세륨의 전기전도도는 산소분압의 $-1/4$ 에 비례하며 이는 산소공위에 의한 것이라고 하였다.

CeO_2 의 연구는 부분적으로 수행되었으나 CeO_{2-x} 로 나타내는 비화학량론적 조성과 그에 따른 전기전도성의 메커니즘에 관한 연구가 동시에 체계적으로 진행된 바 없다. 그러므로 본 연구에서는 온도와 산소압력에 따라 CeO_{2-x} 의 비화학량(x 값)과 전기전도도(σ 값)를 측정하여 x 값의 온도와 산소분압 의존성으로부터 각각 결합 생성엔탈피(ΔH_f)와 산소분압 의존도($1/n$)를 얻었다. 유사한 조건에서 전기전도도의 온도와 산소분압 의존성을 측정하여 각각 전기전도도의 활성화에너지(E_{act})와 $1/n$ 값을 얻었다. 이들 데이터를 비교분석하므로써 결합의 본질, 형성 메커니즘 및 비화학량론적 전기전도성 메커니즘을 규명하여 비화학량론적 세리아의 고체론을 정립하고자 한다.

실 험

본 연구에서는 Aldrich사의 순도 99.999%의 CeO_2

분말을 출발물질로 사용하였다. 열처리로 수분과 흡착된 기체를 제거하고 3 ton/cm^2 의 압력으로 압축하여 비화학량과 전기전도도 측정용 펠렛(두께 0.29 cm , 직경 1.29 cm)을 만들었다. 이것을 600°C 에서 3시간 그리고 1200°C 에서 24시간 소결하고 급냉하여 시료로 사용하였다¹⁶. 시료의 소결 전후에 X-선 회절분석으로 CeO_2 는 $a = 5.4108 \text{ \AA}$ 의 입방정계인 형석형의 산화물임을 확인하였다.

비화학량의 측정장치¹⁷는 특수하게 고안한 석영 마이크로 천칭을 사용하였으며 그 천칭이 장치된 시료 용기의 온도조절을 위한 전기로 가열장치와 압력을 조절하기 위한 진공장치는 각각 독립적으로 변화시킬 수 있게 연결되어 있다. 온도와 압력을 변화시키면서 석영천칭의 부력효과(buoyancy effect)를 보정하여 눈금메기기를 수행하였다. 또한 표준 무게의 추들을 사용하여 석영 천칭의 높이 변화를 질량변화로 환산하는 검정곡선(calibration curve)을 그렸다. 여러가지 조건에서 각 시료에 대한 석영천칭의 높이 변화를 질량변화로 환산하여 시료의 비화학량을 계산하였다. 본 연구에 사용한 마이크로 천칭은 $\Delta W(\text{gr}) = 8.69 \times 10^{-5} \times h(\text{mm}) + 7.51 \times 10^{-6}$ 의 보정식을 갖는다. 가열시에 비분해 증발로 인한 질량측정의 오차를 최소화하기 위해 한쪽이 막힌 가는 석영관 튜브에 얇은 시편으로 넣고 그 입구를 최소가 되도록 오무렸다. 비화학량의 측정은 산소분압 구간 $2 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ atm}$ 과 온도구간 $600 \sim 1200^\circ\text{C}$ 에서 실시하였다.

전기전도도 측정은 전류와 전압을 각각 독립적으로 측정하는 표준사단자법(standard four probe DC technique)을 사용하였고 Laplume의 식을 이용하여 계산하였다^{18,19}. 전기전도도는 Keithley사의 model 236 Source Measured Unit를 사용하여 일정한 세기의 전류를 흘려주고 전압 V 를 독립적으로 기록하는 방법을 사용하여 비화학량론 측정에서와 같은 산소분압과 온도구간에서 측정하였다. 이때 주어진 일정한 산소압력 하에서 온도는 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 속도로 상승시켰고, 100°C 마다 전기전도도를 측정하였다. 또 한편으로는 주어진 온도에서 산소압력을 변화시키면서 전기전도도를 측정하였다. 시료에 전하가 축적되는 현상을 방지하기 위해 측정사 전류의 방향도 바꾸어 주고 측정할 때에만 전류를 흘려주었다.

결과 및 고찰

본 연구의 비화학량 측정은 600~1200°C의 온도 범위와 $2 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-4}$ atm의 산소분압 범위에서 수행하였으며 석영마이크로 천칭을 사용하였다. 상온 상압에서의 시료의 질량과 주어진 온도와 압력에서의 시료의 질량과의 변화를 천칭의 높이변화로 검정곡선을 통해 얻는다. 그 질량변화 ΔW 를 이용하여 $CeO_{2-x}(CeO_{2-(40+x)})$ 의 비화학량 x 를 계산하였다. 이때 x^0 는 소결시킨 펠렛시료가 함유하는 비화학량으로 -0.18127 이다. 또한 x' 은 아래의 수식에 의하여 구할 수 있다.

$$x' = \frac{\Delta W \times M_W(CeO_2)}{W_S \times M(O)}$$

단, 여기서 W_S 는 사용한 시료의 질량, $M_W(CeO_2)$ 는 CeO_2 의 화학식량 및 $M(O)$ 는 산소의 원자량을 나타낸다.

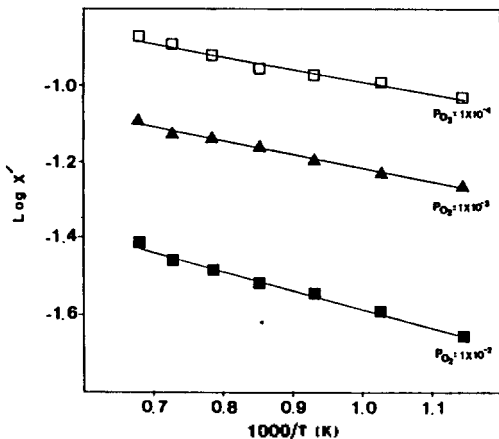


Fig. 1. Plot of $\log x'$ vs. $1000/T$ under various oxygen partial pressures.

Table 1. Enthalpies of formation of the nonstoichiometric compositions under various oxygen pressures

Oxygen pressure (atm)	Enthalpy of formation (kcal/mol)
1×10^{-2}	2.26
1×10^{-3}	1.66
1×10^{-4}	1.52

실험결과 CeO_{2-x} 의 시료에서는 질량의 감소를 관찰할 수 있었고, 이를 다시 $CeO_{1.8187-x}$ 으로 나타낼 수 있다. 온도의 변화에 따른 비화학량의 변화는 Fig. 1에 도시한 바와 같이 온도가 상승함에 따라 비화학량은 증가하였다. 온도의 변화에 대해 비화학량의 변화는 좋은 직선관계를 나타냄을 볼 수 있다. 이들 직선의 기울기로부터 $CeO_{1.8187-x}$ 의 비화학량이 나타내는 결합생성엔탈피를 계산하여 Table 1에 수록하였다. 모두 양의 값을 갖는 것으로 보아 결합의 생성과정이 흡열과정임을 나타낸다. 일정한 온도에서의 산소압력에 따른 비화학량의 변화를 Fig. 2에 도시한 바와 같이 압력이 낮아짐에 따라 비화학량이 증가하는 것을 알 수 있다. 이 직선의 기울기로부터 비화학량의 산소압력 의존성 또는 $1/n$ 값을 구할 수 있으며 이를 Table 2에 수록하였다. 온도 상승에 따라 $1/n$ 값은 $-1/3.18 \sim -1/3.69$ 의 범위에서 변

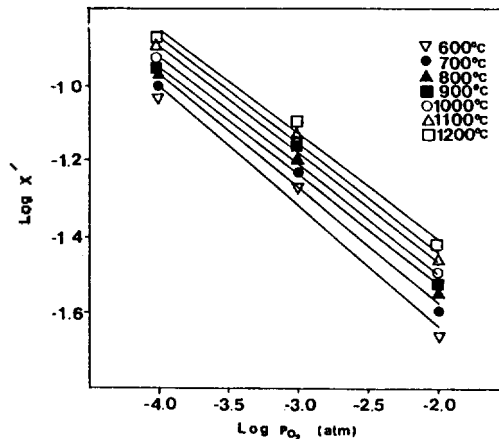


Fig. 2. Plot of $\log x'$ vs. $\log P_{O_2}$ at various temperatures.

Table 2. $1/n$ values of the plot of $\log x'$ vs. $\log P_{O_2}$ at various temperatures

Temperature (°C)	$1/n$ value
600	$-1/3.18$
700	$-1/3.34$
800	$-1/3.49$
900	$-1/3.53$
1000	$-1/3.54$
1100	$-1/3.54$
1200	$-1/3.69$

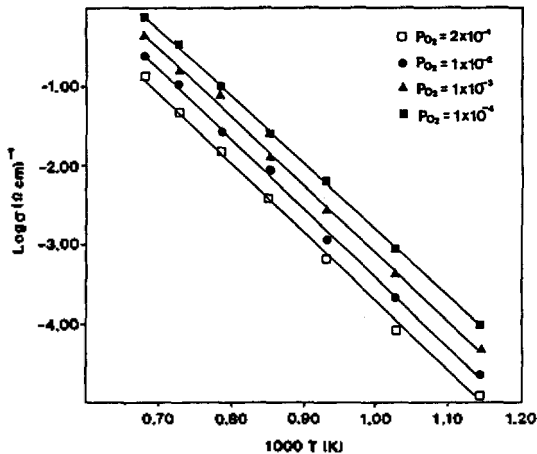


Fig. 3. Plot of log conductivity vs. 1000/T under various oxygen partial pressures.

Table 3. Activation energies of the electrical conduction under various oxygen pressures

Oxygen pressure (atm)	Activation energy (eV)
2×10^{-1}	1.75
1×10^{-2}	1.74
1×10^{-3}	1.76
1×10^{-4}	1.76

함을 알 수 있다.

각 산소압력에 대하여 전기전도도의 아레니우스 도시는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 온도 상승에 따라 전기전도도는 증가함을 알 수 있다. 이는 Fig. 1에서 온도가 높아지면 비화학량이 증가한 것과 같은 경향을 보이며 이로부터 비화학량의 발생으로 전하운반 입자가 많이 생성됨을 알 수 있다. 이때 전기전도도의 활성화에너지는 약 1.75 eV로서 일반적인 희토류 금속 산화물의 활성화에너지와 잘 일치하는 값이다²⁰. 산소분압의 변화에 따른 전기전도도의 변화를 Fig. 4에 도시하였다. 산소분압이 낮아짐에 따라 전기전도도는 증가함을 알 수 있다. 이는 Fig. 2의 산소분압이 낮아짐에 따른 비화학량의 증가와 일치한다. Fig. 4의 직선의 기울기로부터 전기전도도의 산소분압 의존성 또는 1/n 값을 구할 수 있으며 그 결과는 Table 4에 수록한 바와 같이 약 -1/4임을 알 수 있다.

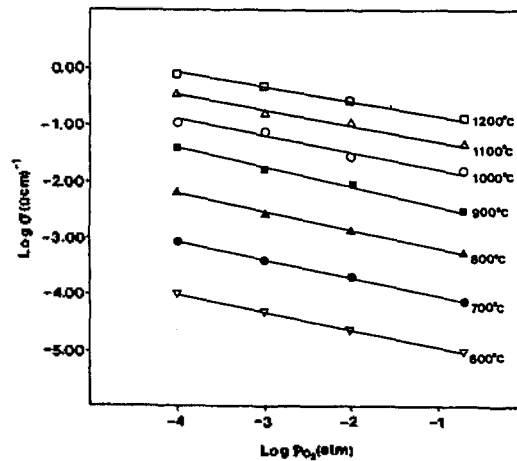


Fig. 4. Plot of log conductivity vs. log P_{O_2} at various temperatures.

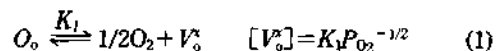
Table 4. 1/n values of the plot of log σ vs. log P_{O_2} at various temperatures

Temperature (°C)	1/n value
600	-1/4.07
700	-1/3.98
800	-1/3.97
900	-1/4.17
1000	-1/4.17
1100	-1/4.16
1200	-1/4.20

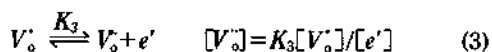
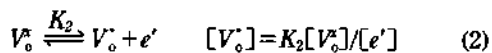
산소분압의 낮아지고 온도가 높아짐에 따라 전기전도도가 증가하는 것을 보면 CeO_{2-x} 는 n-형의 반도체임을 알 수 있다. 일반적으로 n-형의 반도체를 나타내는 경우는 산소의 부족으로 산소공위가 발생하거나 금속과잉에 의한 전도성 전자가 발생하는 경우이다.

본 실험에서는 비화학량을 시료의 질량감소로부터 측정할 수 있었고 이것은 산소공위의 발생으로 전도성 전자의 발생에 기인하는 n-형 반도체이라 생각된다.

이때 산소공위의 생성에 관한 식을 Kröger 표시법²³으로 주요 결함모델을 가정하여 결함구조를 나타내면 다음과 같다.



식 (1)은 중성의 산소공위(V_o^0)가 생성되면서 산소가 발생하는 반응식이며 중성의 산소공위에 잡힌 2개의 전자가 주개(donor)로서 활성화되는 반응에 관한 식은 다음과 같다.



여기서 $[e']$ 은 전자의 농도, V_o^0 , V_o^+ 및 V_o^{2+} 은 각각 중성, 1가 및 2가로 하전된 산소공위의 농도를 나타낸다. 전기중성의 원리에 따라 다음식이 만족되어야 한다.

$$n = [e'] = [V_o^+] + 2[V_o^{2+}] \quad (4)$$

위 식 (1)~(4)을 합하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$n^3 = K_1 K_2 P_{O_2}^{-1/2} (2K_3 + n) \quad (5)$$

만약 1가로 하전된 산소공위의 양이 2가로 하전된 산소공위에 비해 우세하다면, $[V_o^+] \gg [V_o^{2+}]$ 이 되고 뒷식을 다음과 같은 식으로 간단히 할 수 있다.

$$n = (K_1 K_2)^{1/2} P_{O_2}^{-1/4} \quad (6)$$

전기전도도(σ)를 전자의 농도(n), 전하량(e) 및 전자의 이동도(mobility, μ)로 표시하는 다음의 식에 식 (6)을 대입하면

$$\sigma = ne\mu \quad (7)$$

$$\sigma = (K_1 K_2)^{1/2} e\mu P_{O_2}^{-1/4} \quad (8)$$

과 같은 식을 얻게 된다. 따라서 전기전도도의 산소분압 의존성은 다음의 식 (9)와 같이 된다.

$$\sigma \propto P_{O_2}^{-1/4} \quad (9)$$

만약 식 (5)에서 2가로 하전된 산소공위의 양이 우세하다면, $[V_o^{2+}] \gg [V_o^+]$ 이고 식 (9)는 다음과 같이 얻어진다.

$$\sigma \propto P_{O_2}^{-1/6} \quad (10)$$

식 (9)와 (10)에서 1가로 하전된 산소공위가 우세한 경우의 전기전도도의 산소분압 의존성은 $-1/4$ 이고, 2가로 하전된 산소공위가 우세한 경우의 산소분압

의존성은 $-1/6$ 임을 볼 수 있다. 본 실험에서는 전기전도도의 산소분압의존성이 $-1/3.9 \sim -1/4.2$ 의 값을 나타내어 이론치 $-1/4$ 와 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 따라서 이산화세륨의 주결함구조는 1가로 하전된 산소공위라는 것을 알 수 있다. 또한 산소공위에 의한 금속과잉이 전도성 전자를 주는 n -형 반도체임을 알 수 있었다. 이러한 결과는 세리아의 비화학량과 전기전도도의 온도 및 산소분압 의존성을 동시에 측정함으로써 결함의 본질과 비화학량론적 반도체성 메커니즘을 확정할 수 있음을 보여준다.

본 연구는 1991년 교육부 기초과학연구소 학술연구 조성비(BSRI-91-330)에 의한 것으로 교육부 당국에 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. G. Brauer and H. Gradinger, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **277**, 89 (1954).
2. D. J. M. Bevan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1**, 49 (1955).
3. D. J. M. Bevan and J. Kordis, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1509 (1964).
4. C. J. Kevane, *Phys. Rev.*, **133**(5A), 1431 (1964).
5. G. Brauer and K. A. Gingerich, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **16**, 87 (1960).
6. P. Kofstad and A. Z. Hed, *J. Am. Cer. Soc.*, **50**(12), 681 (1967).
7. H. L. Tuller and A. S. Nowick, *J. Electrochem. Soc.*, **122**(2), 255 (1975).
8. D. Y. Wang and A. S. Nowick, *J. Phys. Chem. Solids*, **44**(7), 639 (1983).
9. M. P. Anderson and A. S. Nowick, *Journal De Physique*, **C5**, 823 (1981).
10. D. Y. Wang, D. S. Park, J. Griffith, and A. S. Nowick, *Solid State Ionics*, **2**, 95 (1981).
11. R. G. Anderson and A. S. Nowick, *Solid State Ionics*, **5**, 447 (1981).
12. H. Yahiro, T. Ohuchi, K. Eguchi, and H. Arai, *J. Mater. Sci.*, **23**, 1036 (1988).
13. R. N. Blumenthal and R. L. Hofmaier, *J. Electrochem. Soc.*, **121**(1), 126 (1974).
14. E. H. Greener, J. M. Wimmer, and W. H. Hirth, "Rare Earth Research II", p. 539, Karl S. Vorres,

- Ed., Gordon and Breach, New York, 1964.
15. H. L. Tuller and A. S. Nowick, *J. Electrochem. Soc.*, **126**(2), 209 (1979).
 16. A. S. Abd El-Halim, N. M. Abdelmonem, N. A. Afify, and G. Abd El-Hamid, *Powder Metall 6 Intern.*, **21**(1), 29 (1989).
 17. A. W. Czanderna and J. M. Honing, *Anal. Chem.*, **29**(8), 1206 (1957).
 18. J. Laplume, *L'onde Electrique*, **35**(335), 113 (1955).
 19. C. H. Yo, S. H. Park, J. S. Choi, and M. S. Pyon, *J. Phy. Chem. Solids*, **48**(8), 733 (1987).
 20. E. H. Geener, G. A. Fehr, and W. M. Hirthe, *J. Chem. Phys.*, **38**, 133 (1963).
 21. F. A. Kröger and H. J. Vink, "Solid State Physics" Vol. 3, p. 307, F. Seitz and D. Turnbull, Ed., Academic Press, New York, 1956.