

## EMF 측정법에 의한 Cu-Co-O System의 열역학적 연구

유용주 · 이재식\*  
금속공학과

### <요 약>

고체 전해질인 (ZrO<sub>2</sub>+CaO)를 사용하여 구성된 다음과 같은 galvanic cell들을 이용한 EMF를 측정함으로써, Cu<sub>2</sub>O, CuO, CoO 및 Cu<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>의 생성에 대한 자유에너지 값을 얻었으며,

- Cell (1) Ni, NiO/ZrO<sub>2</sub>(+CaO)/Cu, Cu<sub>2</sub>O
- Cell (2) Ni, NiO/ZrO<sub>2</sub>(+CaO)/CuO, Cu<sub>2</sub>O
- Cell (3) Co, CoO/ZrO<sub>2</sub>(+CaO)/Ni, NiO
- Cell (4) Co, CoO/ZrO<sub>2</sub>(+CaO)/Cu, Cu<sub>2</sub>O
- Cell (5) Cu, Cu<sub>2</sub>O, CoO/ZrO<sub>2</sub>(+CaO)/Cu, Cu<sub>2</sub>O
- Cell (6) Cu<sub>2</sub>O, CoO, Cu<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>(+CaO)/CuO, Cu<sub>2</sub>O
- Cell (7) CuO, Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>(+CaO)/CuO, Cu<sub>2</sub>O

이 결과들은 아래와 같다.

- $\Delta G^\circ_r, \text{Cu}_2\text{O} = -40548 + 17,494 T \text{ cal/mole (970-1285K)}$
- $\Delta G^\circ_r, \text{CuO} = -36062 + 20,084 T \text{ cal/mole (1162-1332K)}$
- $\Delta G^\circ_r, \text{CoO} = -56680 + 17,394 T \text{ cal/mole (1126-1326K)}$

그리고  $2 \text{CuO} + \text{CoO} = \text{Cu}_2\text{CoO}_3$  반응에 대한  $\Delta G^\circ_r = -1618 + 0,9838 T \text{ cal/mole (1162-1332K)}$ 이며, 계산된 Cu<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>의 생성에 대한 자유에너지 값은  $\Delta G^\circ_r, \text{Cu}_2\text{CoO}_3 = -130423 + 58,542 T \text{ cal/mole}$ 이다. 그리고 Cu<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>에 대한 Cu<sub>2</sub>O와 CuO의 용해도에는 매우 작았다.

## The thermodynamic Studies of Cu-Co-O System by Electromotive Force Method

You, Yong-Zoo · Lee, Jae-Sig\*  
Dept. of Metallurgical Eng.

### <Abstract>

The equilibrium oxygen pressures of the binary and three-phase regions [Cu-O], [Co-O], [Cu, Cu<sub>2</sub>O, CoO], [Cu<sub>2</sub>O, CoO, Cu<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>] and [CuO, Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>] were measured as a function of temperature by the solid oxide electrolyte (ZrO<sub>2</sub>+CaO) electromotive force method.

The galvanic cells used were as follow :

- Cell (1) Ni, NiO/ZrO<sub>2</sub>(+CaO)/Cu, Cu<sub>2</sub>O
- Cell (2) Ni, NiO/ZrO<sub>2</sub>(+CaO)/CuO, Cu<sub>2</sub>O
- Cell (3) Co, CoO/ZrO<sub>2</sub>(+CaO)/Ni, NiO
- Cell (4) Co, CoO/ZrO<sub>2</sub>(+CaO)/Cu, Cu<sub>2</sub>O
- Cell (5) Cu, Cu<sub>2</sub>O, CoO/ZrO<sub>2</sub>(+CaO)/Cu, Cu<sub>2</sub>O
- Cell (6) Cu<sub>2</sub>O, CoO, Cu<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>(+CaO)/CuO, Cu<sub>2</sub>O
- Cell (7) CuO, Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>(+CaO)/CuO, Cu<sub>2</sub>O

\*대학원 금속공학과 석사과정

The results were expressed by the following equations :

$$\Delta G^{\circ} \text{ for } \text{Cu}_2\text{O} = -40548 + 17.494 T \text{ cal/mole (970-1285K)}$$

$$\Delta G^{\circ} \text{ for } \text{CuO} = -36062 + 20.084 T \text{ cal/mole (1162-1332K)}$$

$$\Delta G^{\circ} \text{ for } \text{CoO} = -56680 + 17.394 T \text{ cal/mole (1126-1326K)}$$

The measured Gibbs energy of the reaction  $2\text{CuO} + \text{CoO} = \text{Cu}_2\text{CoO}_3$  was found to be  $-1618 + 0.9838 T$  cal/mole (1162-1332K).

The evaluated Gibbs energy of formation of  $\text{Cu}_2\text{CoO}_3$  ( $\Delta G^{\circ} \text{ for } \text{Cu}_2\text{CoO}_3$ ) was found to be  $-130423 + 58,542 T$  cal/mole.

The solubility of  $\text{Cu}_2\text{CoO}_3$  in  $\text{Cu}_2\text{O}$  or  $\text{CuO}$  is very small.

## I. 서 론

실소를 포함하는 계에서 열역학 자료들을 측정하기 위해서 금속과 금속산화물에 의해서 구성되는 전기화학적 전지 (electrochemical cell) 를 사용하는 것은 매우 잘 확립되어 있다.<sup>1)</sup> 그리고 고체 전해질로서 사용되는  $\text{CaO}$  로 안정화된 Zirconia 의 ionic property 에는 한계가 있지만 산소 이온에 의한 전도도에 다른 것은 무시할 정도이다. 이 방법은 oxygen potential 을 알고 있는 표준전극과 비지의 oxygen potential 을 갖는 전극사이의 chemical potential 의 차를 측정하는 것을 기본으로 하고 있다.

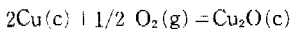
통과 코발트계의 합금제조 및 제련중에 중요한  $\text{Cu-Co-O}$  계는 아직도 정립된 상태도나 또는 열역학적 자료가 없고, 다만  $\text{Cu-O}$  계,  $\text{Co-O}$  계,  $\text{Cu-Co}$  계에 대한 자료들이 있을 뿐이다. 여러 연구자들은  $\text{Cu-Co}$  이성분계는 Raoult's law 로부터 양의 편차를 보인다고 보고<sup>2-7)</sup> 하였다. 그리고  $\text{Co-O}$  이성분계에 대한 연구결과들은 다음과 같이 거의 확정된 상태이다. 특히  $\beta$  상인  $\text{CoO}$  와  $\gamma$ - $\text{Co}$  사이의 열역학적 평형에 관하여는 많은 연구들<sup>8-14)</sup> 이 행해졌으며, 다음과 같이 온도의 함수로서 평형 산소압력 (oxygen pressure) 을 표시하고 있다.

$$(\text{r Co}) (\text{c}) + 1/2 \text{O}_2 (\text{g}) = \text{CoO} (\text{H}) (\text{c})$$

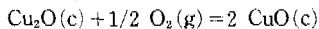
$$\log (\text{PO}_2 / \text{atm}) = 7.29 - 24364/T (700-1396\text{K})$$

그리고  $\delta$  상인  $\text{Co}_3\text{O}_4$  에 대한 여러 연구들<sup>9,12,15,16)</sup> 도 있다.

원래  $\text{Cu-O}$  이성분계에 대한 연구보고들은 매우 많으며 거의 모든 열역학적 자료들이 정립되어 있다.  $\text{Cu-O}$  의 상태도에 대해서는 Elliott<sup>17)</sup> 과 Schmid<sup>18)</sup> 에 의해서 집합 정리되었으며, 이것들을 보면 기존의 모든 상태도들이 서로 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 그리고 고체상태의  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  사이의 열역학적 평형도 잘 정립되어 있으며, Neuman 등<sup>19)</sup> 에 의하면 이것들 사이의 평형 산소 압력은 다음과 같다.



$$\log (\text{PO}_2 / \text{atm}) = 7.41 - 17397/T (1000-1339\text{K})$$



$$\log (\text{PO}_2 / \text{atm}) = 9.52 - 13300/T (1000-1364\text{K})$$

그리고 이것들의 용융 상태에 대한 열역학 자료

들<sup>18,20,21)</sup> 이 있으며, 그 외에도 많은 연구보고들<sup>22-25)</sup> 이 있다.

그리고  $\text{Cu-O-Co}$  계에 대해서는 여러 연구자들에 의해서 다음과 같은 결과들이 보고되고 있다. 여러 연구자들<sup>26-28)</sup> 에 의해서 존재가 확인된 유일한 삼상 (ternary phase) 의 그 대략적인 조성은  $\text{Cu}_2\text{CoO}_3$  ( $2 \text{CuO}, \text{CoO}$ ) 이며, 이것은 1188~1340K 사이에서 안정하다고 보고<sup>27,28)</sup> 하고 있다. 그러나 이  $\text{Cu}_2\text{CoO}_3$  는 낮은 온도에서는 두가지의 다른 modification 을 갖고 있으며, 이 두상은 공기중 즉  $\text{PO}_2 = 0.21 \text{atm}$  에서는 준안정상이라고 Driessens 등<sup>27)</sup> 은 보고하였다. 한편  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  ( $\text{CuO}, \text{Co}_2\text{O}_3$ ) 의 조성을 갖는 또다른 삼상의 존재를 Holgersson 과 Karlsson<sup>29)</sup>, Billiet 과 Vandendriessche<sup>30)</sup>, Shimada 등<sup>31)</sup> 은 발표하였다. 그러나 Driessens<sup>27)</sup> 등은 이 spinel phase 는 공기중에서 준안정상태일 것이라고 주장하고 있다. 그러나  $\text{Cu-O-Co}$  삼상의 상태도에 대한 자료들은 거의 얻을 수 없으나, Driessens 등<sup>27)</sup>, Landolt 와 Muan,<sup>28)</sup> Kuxmann 과 Geissler<sup>32)</sup>, Oishi 등<sup>33)</sup> 과 Behrmann<sup>34)</sup> 등은 이것에 대한 단편적인 연구결과들을 발표하였다.

$\text{Cu-Co-O}$  계에 대한 고온의 대략적인 상태도를 Fig. 1 에 나타내었다. 이 그림에서 보는 바와 같은  $\text{Cu-Co-O}$  계는  $\text{Cu-Co-CoO}$ ,  $\text{Cu-Cu}_2\text{O-CoO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O-CoO-Cu}_2\text{CoO}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O-CuO-Cu}_2\text{CoO}_3$  의 삼상영역들로 나뉘어져 있다. 이러한 삼상영역들에 대한 열역학적 자료들은 거의 없으며 단편적이다.<sup>27,28)</sup>

이상과 같은 관점에서 본 연구는  $\text{Cu-Co-O}$  계에서 각 삼상영역들에 대한 기초적인 열역학 자료들을 얻기 위하여  $\text{CaO}$  에 의해서 안정화된 Zirconia 를 고체 전해질로 사용하여 Fig. 1 에서 나타내고 있는 영역들의 산화물과 다른 산화물들로 Galvanic cell 을 만들어 이 전지의 기전력을 측정하였다. 그리고 이 삼상영역들을 형성하는 기본물질들의 이성분계에 대한 기전력도 측정하여 각 산화물들의 생성자유 에너지 (Gibbs Free Energy of Formation) 와 평형 산소압력 (equilibrium oxygen pressure) 을 계산하였으며 또한 본 연구와 다른 연구자들의 결과를 비교 검토하였다.

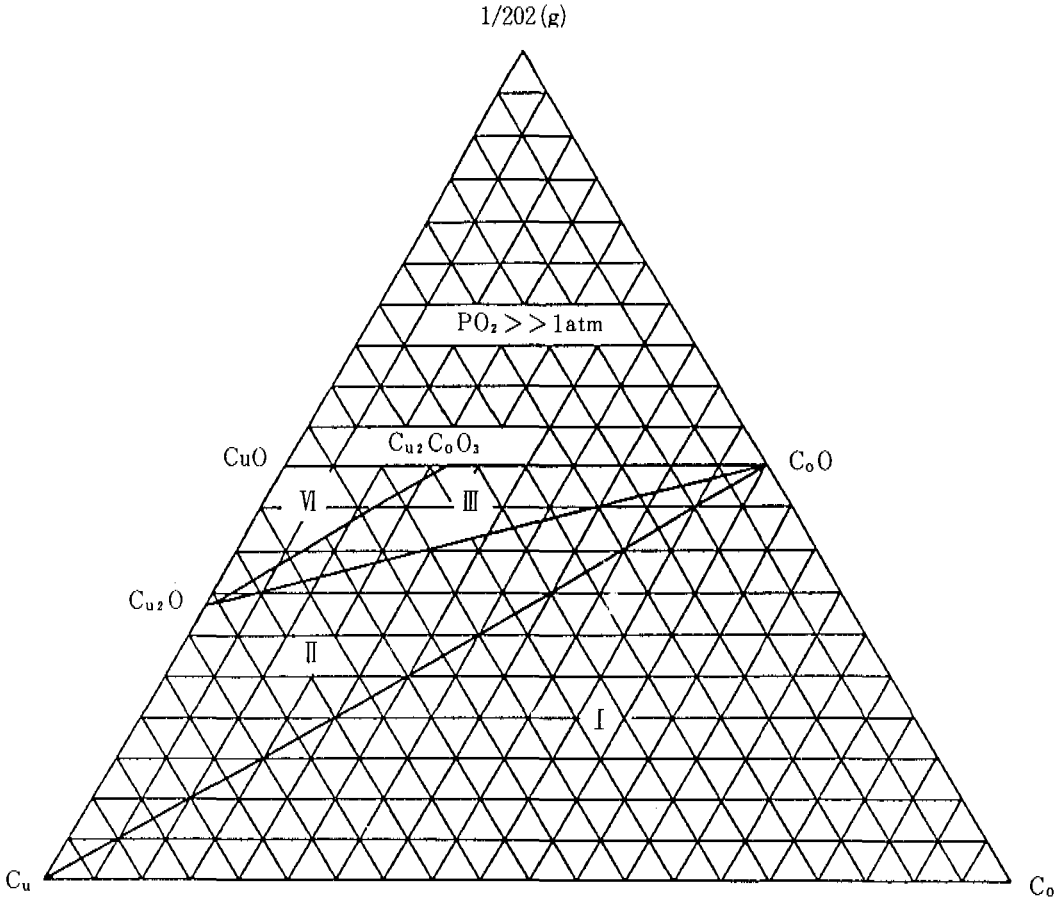


Fig. 1 Cu-Co-O schematic diagram with three-phase equilibria.

II. 실험 방법

본 연구는 이성분계와 삼성분계로 나누어 행해졌다. 이성분계는 Cu-O계, Co-O계, Cu-Co계이며, 이것들에 의해서 구성되는 아래와 같은 전지들을 이용하여 EMF를 측정하였다.

- Ni, NiO/ZrO<sub>2</sub>(+CaO)/Cu, Cu<sub>2</sub>O (1)
- Ni, NiO/ZrO<sub>2</sub>(+CaO)/CuO, Cu<sub>2</sub>O (2)
- Co, CoO/ZrO<sub>2</sub>(+CaO)/Ni, NiO (3)
- Co, CoO/ZrO<sub>2</sub>(+CaO)/Cu, Cu<sub>2</sub>O (4)

그리고 [Cu, Cu<sub>2</sub>O, CoO], [Cu<sub>2</sub>O, CoO, Cu<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>], [Cu<sub>2</sub>O, CuO, Cu<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>]의 삼상영역에 대한 평형 산소전위(equilibrium oxygen potential)는 다음의 EMF전지들을 이용하여 측정되어졌다.

- Cu, Cu<sub>2</sub>O, CoO/ZrO<sub>2</sub>(+CaO)/Cu, Cu<sub>2</sub>O (5)

- Cu<sub>2</sub>O, CoO, Cu<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>(+CaO)/CuO, Cu<sub>2</sub>O (6)
- CuO, Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>(+CaO)/CuO, Cu<sub>2</sub>O (7)

전지(6)으로부터 2Cu+CoO=Cu<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>반응에 대한 ΔG°를 얻을 수 있었다. 그리고 전지(5)와 (7)은 2Cu+1/2 O<sub>2</sub>=Cu<sub>2</sub>O와 Cu<sub>2</sub>O+1/2 O<sub>2</sub>=2CuO 평형에 미치는 Cu<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>포화의 영향을 보여주고 있다.

1. 시 료

본 실험에서 사용한 시료들은 고순도의 것으로서 Table 1과 같다. 그리고 Cu<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>는 CuO와 CoO의 equimolar portion을 잘 혼합한후, 펠렛(pellet)으로 만들고, 이 pellet를 약 1000℃ 공기중에서 72시간동안 소결하여 만들었다. 그리고 이것을 급속냉

각<sup>27)</sup> 시커 X-ray 회절검사를 행하여  $Cu_2CoO_3$ 임을 확인하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Table 1. Purity of the materials used

Material	Cu	Co	Ni	CuO	$Cu_2O$	NiO	CoO
Purification(%)	99.9	99.9	99.99	99.9	99.9	99.99	99.9
Maker	*	**	***	****	****	****	****

- \* : Pure cerac, InC, (U. S. A.)
- \*\* : Sozacom (Belgium)
- \*\*\* : InCo
- \*\*\*\* : Rare Metallic Co. (Japan)

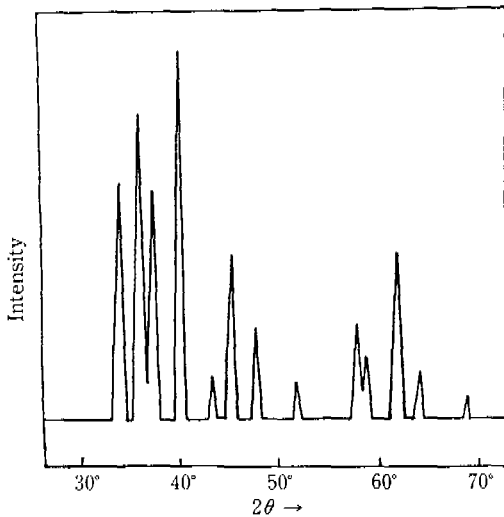


Fig. 2 Sample [ $CuO:CoO=2:1$ ] Sintered at 1273K for 72hrs  
Nickel filtered Copper radiation.

2. 실험기기 및 방법

개략적인 전지의 그림과 실험기기의 배치도를 Fig. 3~5에 나타내었다. 본 실험에서 택한 EMF 전지의 구성방법은 지금까지 여러 연구자<sup>13,35,36)</sup>들에 의해서 이용되어져 온 방법과 동일하다. 그리고 사용된 Zirconia electrolyte ( $0.89 ZrO_2 + 0.11 CaO$ )는 Nippon Kagaku Togyo Co., 제로서 5mm ID×7mm OD×50mmL의 한쪽 끝이 평평하게 막힌 것이었다. 금속과 금속산화물의 혼합체들은 Fig. 3에서 보는바와 같이 Zirconia관과 recrystallized alumina crucible에 넣어지다, 또한 끝에 백금막판 (0.25mm T)이 용접된 백금선 (0.5mmφ)이 cell junction에서 사용되었으며, 이 백금선의 다른 한끝은 도선으로 사용되고 있는 Kanthal A-1선과 spot-welding 되어졌고 이 도선들은 알루미늄관으로

보호되어져 있다. 이 보호관들이 설치된 고체전해질(zirconia crucible)과 alumina crucible은 고온 alumina cement(505 Ceramacast, Aremco Products, Inc)에 의해 서로 고정되어졌고, 또 이 alumina cement는 시료와 표준전극 사이에 발생할 수 있는 기체의 확산을 방지하는 목적으로도 사용되었다, 그리고 alumina보호관들은 선극과 전해질들 간의 좋은 접촉을 얻기 위하여 spring에 의해서 항상 하중을 받고 있다.

이 조립된 전지는 공기중에서 약 7시간이상 자연 건조시킨 후, 다시 heating tape를 이용하여 80~90°C에서 약 12시간 이상 건조시켰다. 이 건조된 전지는 mullite관 안에 놓여지게 되며, 이 전지가 장입된 위치는 균일온도 구역이고, 이때 사용된 모는 SiC를 열원으로 사용하였고, 이것을 Fig. 4에 나타내었다. 이 전지는 수분과 공기중 산소를 없애기 위해서 250°C에서 3시간동안 진공펌프로써 진공으로 유지되었다. 그후 mullite관을 정세된 Ar가스로서 약 1 atm으로 유지하면서 천천히 가열하여 소정의 실험온도까지 전지는 가열되었으며, 이때 로의 온도는 Eun Suk Propotional Temperature controller에 의해서 ±1°C로 유지, 조절되어졌다. 그리고 시료의 온도는 Type K thermocouple을 이용하여 측정 되었으며, 이 K-thermocouple은 보정된 Type R thermocouple과 비교하여 보정되어졌다.

한편 사용된 Ar가스는 Fig. 5에서 보는 바와 같이 Silica gel, magnesium perchlorate, 적열된 sponge titanium을 통과 됴므로써 정화되었으며, 이때 sponge titanium은 900-950°C로 가열되어 졌다.

그 cell의 EMF가 3시간 이상 일정하게 유지되었을때 평형이 되었다고 간주하였으며, 이때의 EMF를 그 cell의 실험치로 측정하였다. 그리고 cell의 재현성은 1.5V의 반대전위를 약 10초간 통하여 분

극을 발생시켜 줌으로써 확인하였으며, 이 방법은 여러 연구자들<sup>38~39)</sup>에 의해서도 이용되어졌다. 이때 약 15분 정도의 시간이 지난후에 EMF가 회복되었을 경우, 이 cell은 완전한 것으로 생각하였다. 또한 전지의 EMF에 thermal hysteresis를 없애기 위해서 temperature cycling방법으로 전지를 가열하

였다. 그리고 cell의 EMF와 온도는 multimeter (HP model 3465 B)를 이용하여 측정하였다. 또한 측정된 EMF값은 (Cu+Cu<sub>2</sub>O)가 시료와 표준전극으로 동시에 사용된 경우의 온도와 무관한 EMF값인  $0.16+0.10mV^{34)}$ 를 빼줌으로써 보정되었고, 이 보정된 값을 본 실험의 결과 값으로 하였다.

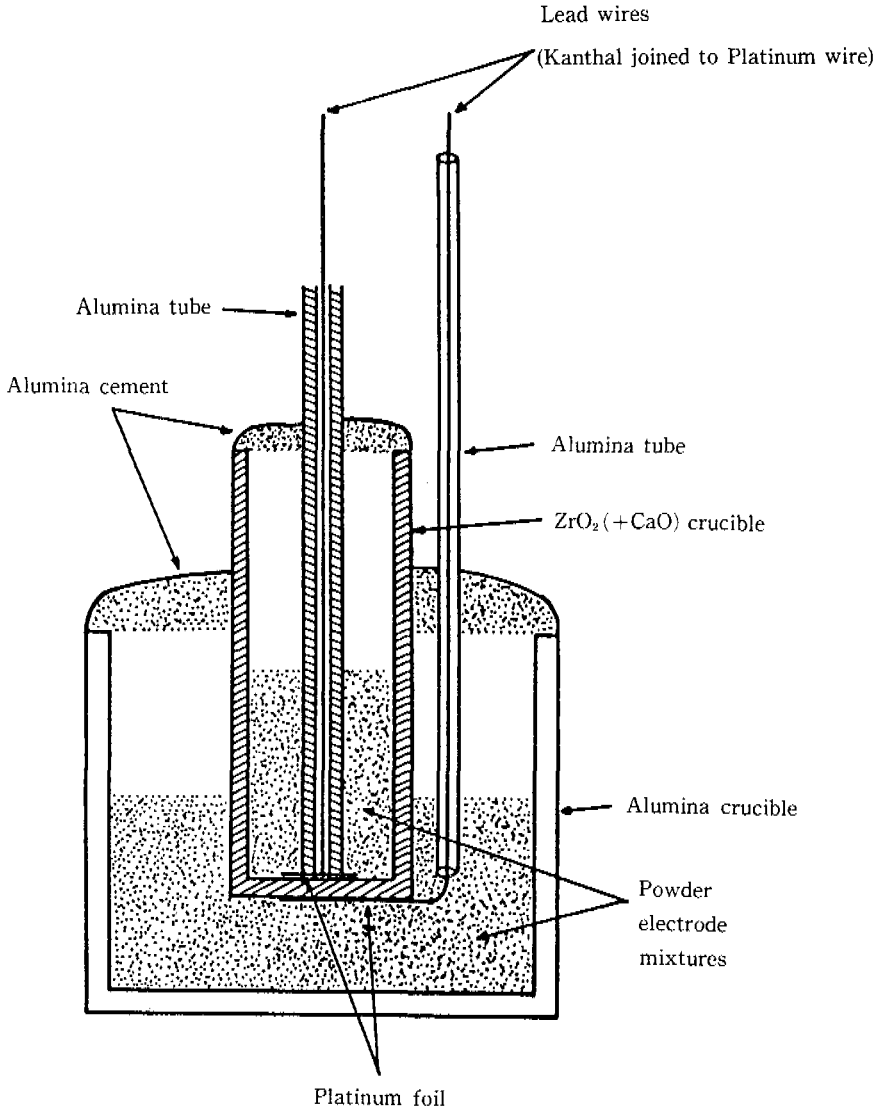


Fig. 3 A schematic diagram of the cell design.

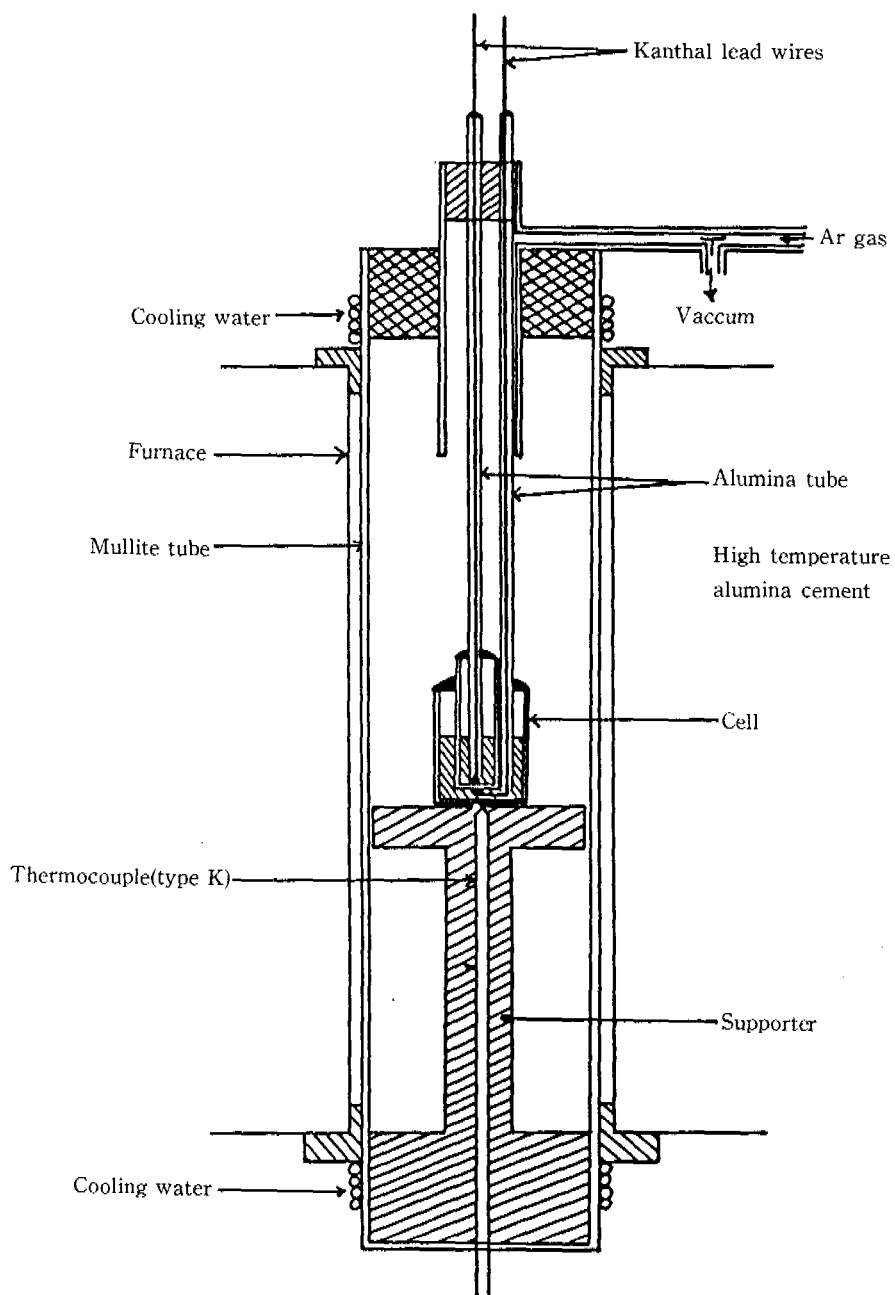


Fig. 4 A. schematic diagram of the cell in the reaction tube.

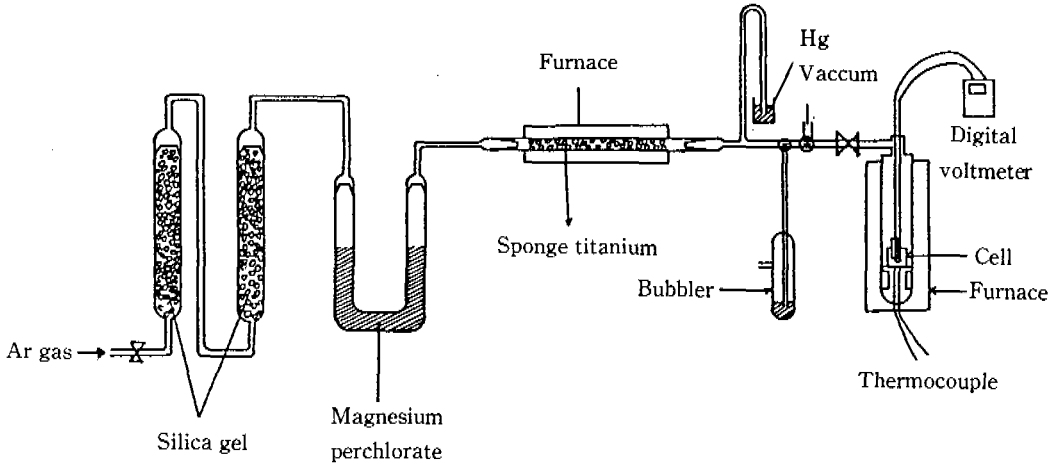


Fig. 5 Experimental apparatus.

### III. 결과 및 고찰

이성분계인 Cu-O계, Co-O계, Cu-Co계에 대한 연구결과는 Table 2에 나타내었고, Table 3에는 [Cu, Cu<sub>2</sub>O, CoO], [Cu<sub>2</sub>O, CoO, Cu<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>] [Cu<sub>2</sub>O, CuO, Cu<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>]의 삼상영역의 결과들을 나타내었다.

#### 1. Cu-Cu<sub>2</sub>O계(system)

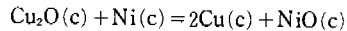
Cu-O의 상태도<sup>18,40)</sup>에서는 Cu<sub>2</sub>O와 CuO의 상(phase)이 이것들의 용융점까지 그 조성들이 고정되어 있고, 또한 Cu는 1065°C 이하의 온도에서는 무시할 정도의 산소를 용해함을 알 수 있다.

그리고 전지(1)에 의해서 얻어진 EMF값을 Table 2와 Fig. 6에 나타내었다. 이 그림에서 보는

바와 같이 본 실험의 결과는 다른 여러 연구자들<sup>9,13,41,42)</sup>과 잘 일치하는 것을 알 수 있으며, 또한 온도와 EMF값과는 직선적인 관계를 유지하며 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$E(1) = 344.2 - 0.06687T \text{ (mV) [970-1285 K]}$$

그리고 전지(1)의 결과를 Nernst의 식( $\Delta G^\circ = -nFE$ )을 적용하면 다음과 같은 관계를 얻게 된다.

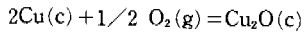


$$\Delta G^\circ = -15875 + 3.0842T \text{ (cal/mole)}$$

또한 위의 결과에  $\Delta G^\circ_{\text{NiO}}$ <sup>43)</sup> 즉

$$\Delta G^\circ_{\text{NiO}} = -56422.8 + 20.5784 T \text{ (cal/mole)}$$

을 가하여 다음과 같이  $\Delta G^\circ_{\text{Cu}_2\text{O}}$ 를 얻었다.



$$\Delta G^\circ_{\text{Cu}_2\text{O}} = -40548 + 17.494 T \text{ (cal/mole)}$$

이때 온도에 따른 이 반응에서의 평형산소압은 다음과 같다.

Table 2 Emf measurements of the binary systems

Temperature(K)	Emf(mv)	Temperature (K)	Temperature (K)	Temperature(K)	Emf(mv)		
Cell 1. Ni, NiO / CSZ* / Cu, Cu <sub>2</sub> O		Cell 2. Ni, NiO / CSZ* / CuO, Cu <sub>2</sub> O		Cell 3. Co, CoO / CSZ* / Ni, NiO		Cell 4. Co, CoO / CSZ* / Cu, Cu <sub>2</sub> O	
Run 1.	970 278.9 1022 276.1 1071 272.4 1123 268.9 1173 265.5 1285 262.8	Run 1.	1183 592.5 1236 594.7 1286 597.0 1326 599.0	Run 1.	1174 86.80 1228 90.26 1275 93.61 1323 97.08	Run 1.	1019 352.1 1071 352.2 1124 352.2 1173 352.5 1255 352.6
Run 2.	-974 279.4 1018 275.8	Run 2.	1162 591.6 1205 593.3	Run 2.	1126 83.40 1166 86.13	Run 2.	1025 352.1 1075 352.2

	1075	272.5		1255	595.6		1224	90.20		1114	352.3
	1121	269.1		1301	597.9		1271	93.30		1174	352.4
	1170	265.8		1332	599.3		1326	97.20		1227	352.4
	1224	262.4								1263	352.6
	1278	258.5									
Run 3.	972	279.7	Run 3.	1170	591.8	Run 3.	1133	83.86			
	1025	275.5		1220	594.0		1178	86.99			
	1068	272.6		1271	596.4		1218	89.67			
	1123	269.0		1310	598.3		1278	93.90			
	1166	266.6					1320	96.78			
	1226	261.8									
	1271	259.0									

\* CSZ = ZrO<sub>2</sub> (+CaO)

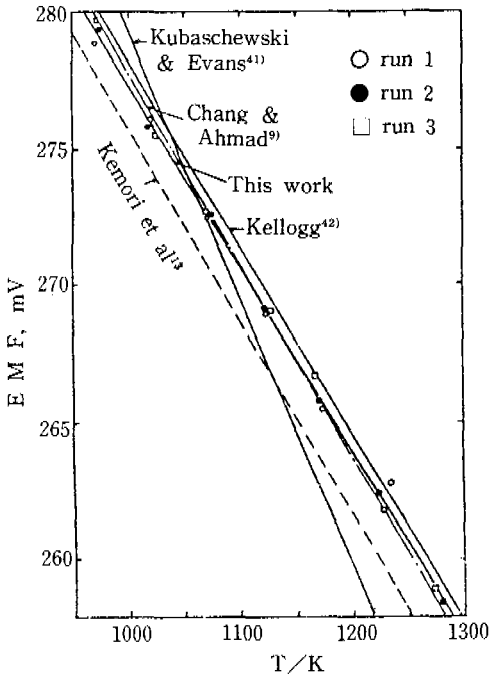


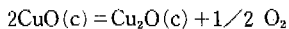
Fig. 6 Temperature dependence of emf for the system Ni, NiO-Cu, Cu<sub>2</sub>O.

$$\log(\text{PO}_2/\text{atm}) = 7.65 - \frac{17722}{T}$$

이 값은 Kellogg<sup>42)</sup>와 Neuman<sup>19)</sup>의 보고와도 잘 일치하고 있다.

### 2. Cu<sub>2</sub>O-CuO계(system)

이 계에 대해서는 Kellogg<sup>42)</sup>와 Bidwell<sup>44)</sup>, 그리고 Charette와 Flengas<sup>45)</sup>의 연구들이 있으며, 이들은 표준전극을 이용하여 전지를 만들어 다음의 반응에 대한 평형을 연구하였다.



위 반응에 대해서 본 실험에서 얻은 결과를 Table

2와 Fig. 7에 나타내었으며, 또한 여러 연구자들의 결과도 함께 표시하였다. 이 그림에서 보는 바와 같이 전지(2)에 의해서 나타내어지는 EMF값은 동일한 방법의 다른 연구자들과 함께 다음과 같이 표시되어진다.

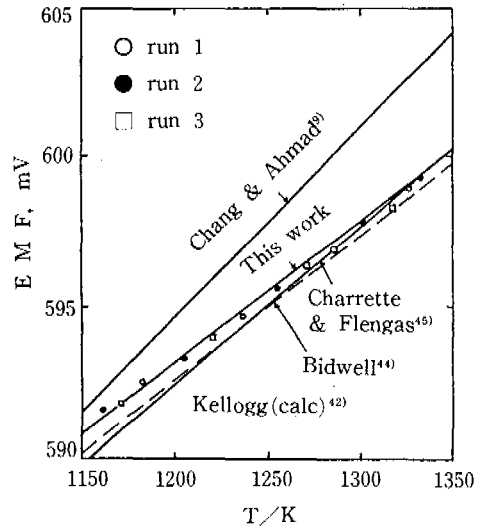
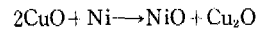


Fig. 7 Temperature dependence of emf for the system Ni, NiO-CuO, Cu<sub>2</sub>O.

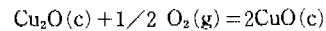
$$E(2) = 538.1 + 0.0549 T (\text{mV}) [1162-1332\text{K}]$$

그리고 이 결과에 Nernst의 관계를 적용하면 다음과 같은 관계를 얻는다.



$$\Delta G^\circ_r = -24846 - 2.094 T (\text{cal/mole})$$

여기서  $\Delta G^\circ_{f, \text{NiO}}$ 를 이용하여  $\Delta G^\circ_{\text{Cu}_2\text{O} - 2\text{CuO}}$ 를 다음과 같이 얻었다.

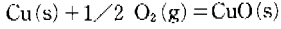


$$\Delta G^\circ_{\text{Cu}_2\text{O} - 2\text{CuO}} = -31577 + 22.674 T$$



$$\log(\text{PO}_2/\text{atm}) = \frac{13801}{T} + 9.91$$

또한 위의 관계에 앞 항에서 구한  $\Delta G^\circ_{f, \text{Cu}_2\text{O}}$ 를 적용함으로써  $\Delta G^\circ_{f, \text{CoO}}$ 를 얻었으며 그 결과는 다음과 같다.

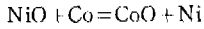


$$\Delta G^\circ_{f, \text{CuO}} = -36062 + 20.084T \text{ (cal/mole)}$$

이 값은 또한 Smyth와 Roberts<sup>46)</sup>, Mah등<sup>47)</sup>의 결과와도 잘 일치하고 있다.

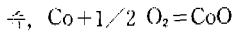
3. Co-CoO계

전지(3)에 의해서 나타내어지는 EMF의 값을 Table 2와 Fig. 8에 나타내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이 본 연구의 결과는 다른 여러 연구자들<sup>9,12,48,49)</sup>의 결과와 잘 일치함을 알 수 있으며, 다음과 같이 EMF와 온도와의 관계가 표시된다.



$$E(3) = 5.587 + 0.0691 T \text{ (mV) [1126-1326K]}$$

여기에 Nernst의 식과  $\Delta G^\circ_{f, \text{NiO}}$ 를 이용하면  $\Delta G^\circ_{f, \text{CoO}}$ 를 얻을 수 있다.



$$\Delta G^\circ_{f, \text{CoO}} = -56680 + 17.394 T \text{ (cal/mole)}$$

이런 이 반응에서의 평형 산소압은 다음과 같다.

$$\log(\text{PO}_2/\text{atm}) = 7.60 - \frac{24772}{T}$$

이상의 Co-CoO에 관한 여러 자료들은 또한 여러가지 서로 다른 방법에 의한 결과들<sup>50-53)</sup>과도 잘 일치하고 있다.

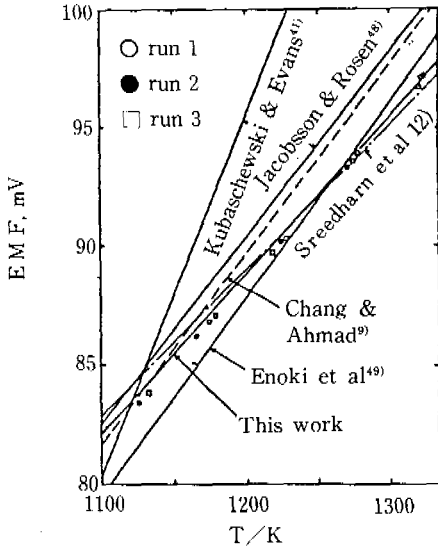


Fig. 8 Temperature dependence of emf for the system Co, CoO-Ni, NiO.

한편 전지(4)에 대한 EMF의 실험치와 전지(1)과 전지(3)의 결과로부터 계산된 값을 Table 2와 Fig. 9에 나타내었으며, 이때 온도와 EMF값에는 다음과 같은 관계가 있다.

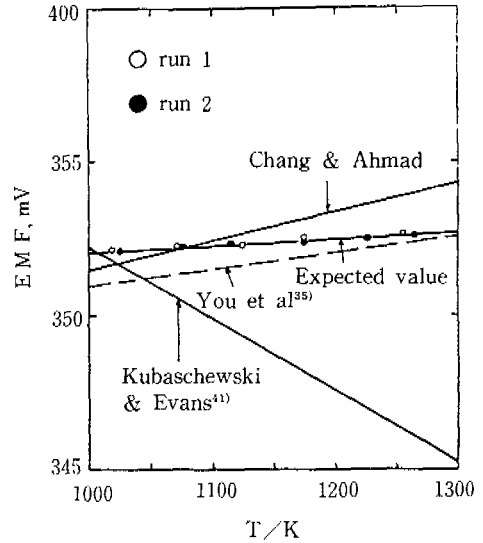


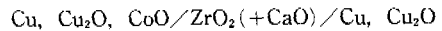
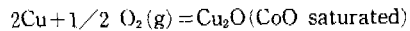
Fig. 9 Temperature dependence of emf for the system Co, CoO-Cu, Cu<sub>2</sub>O.

$$E(4) = 350.0 + 0.002013T \text{ (mv)}$$

이 그림에서 보는 바와 같이 다른 연구자들의 결과와 본 실험의 결과는 잘 일치하며, 더우기 전지(1)과 (3)의 결과로 유도된 값과도 아주 잘 맞는 것을 알 수 있다. 따라서 앞에서 나온 Cu<sub>2</sub>O와 CoO계에 대한 본 연구의 실험방법과 그 결과들이 타당함을 알 수 있다.

4. Cu-Cu<sub>2</sub>O-CoO계

삼상영역중 Fig. 1의 II구역에서는 다음과 같은 반응에 CoO의 영향을 알기 위하여 다음의 전지를 구성하였다.



이 전지에서 직접적으로 측정된 그 결과를 Table 3과 Fig. 10에 나타내었다. 그리고 이때 EMF값과 온도의 관계는 다음식으로부터 나타낼 수 있다.

$$E(5) = 4.831 - 0.003504 T \text{ (mV) [1135-1312K]}$$

이것에 대해서

$$\Delta G^\circ = -nFE = -RT \ln [\text{PO}_2(\text{RHS}) / \text{PO}_2(\text{LHS})]^{1/2}$$

를 이용하면,

$$\log \text{PO}_2(\text{Cu, Cu}_2\text{O, CoO}) = \log \text{PO}_2(\text{Cu, Cu}_2\text{O})$$

$$-\frac{97.4}{T} + 0.0706$$

그리고  $\log PO_2(Cu, Cu_2O)$ 에 앞의 실험결과치를 대입하여  $\log PO_2(Cu, Cu_2O, CoO)$ 를 구하였다.

$$\log PO_2(Cu, Cu_2O, CoO) \text{ (atm)} = \frac{17819}{T} + 7.$$

721[1135-1312K]

그리고 1273K에서의  $\log(PO_2/atm) = -6.28$ 로서 Chang<sup>24)</sup>의 결과와 잘 일치한다. 한편 전지(5)에 대한 반쪽 전지(half-cell)는 아래와 같이 쓸 수 있다.

Table 3. Emf measurements of the three-phase regions

Temperature(K)	Emf(mV)	Temperature(K)	Emf(mV)	Temperature(K)	Emf(mV)
Cell 5. Cu, Cu <sub>2</sub> O, CoO/CSZ*/Cu <sub>2</sub> O		Cell 6. Cu <sub>2</sub> O, CoO, Cu <sub>2</sub> CoO <sub>3</sub> /CSZ*/CuO, Cu <sub>2</sub> O		Cell 7. CuO, Cu <sub>2</sub> O, Cu <sub>2</sub> CoO <sub>3</sub> /CSZ*/CuO, Cu <sub>2</sub> O	
Run 1	1164 0.747 1220 0.548 1258 0.448 1312 0.229	Run 1.	1162 10.317 1216 9.107 1269 7.962 1324 6.874	Run 1.	1197 0.624 1222 0.588 1270 0.491 1336 0.405
Run 2.	1152 0.798 1215 0.582 1253 0.423 1307 0.253	Run 2.	1174 10.045 1208 9.322 1249 8.402 1295 7.479 1332 6.657	Run 2.	1211 0.598 1262 0.521 1287 0.469 1325 0.423
Run 3	1135 0.850 1182 0.695 1224 0.546 1253 0.429 1297 0.288				

\* CSZ = ZrO<sub>2</sub> (+CaO)

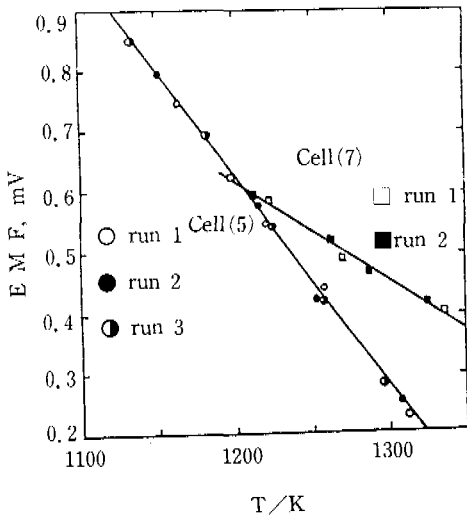
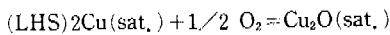
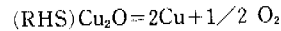


Fig. 10 Temperature dependence of emf for the systems Cu, Cu<sub>2</sub>O CoO-Cu, Cu<sub>2</sub>O and CuO, Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>-CuO, Cu<sub>2</sub>O.



$$\Delta G^* = -RT \ln \frac{a_{Cu_2O}}{a_{Cu}^2 PO_2^{1/2}}$$



$$\Delta G^* = -RT \ln PO_2^{1/2}$$

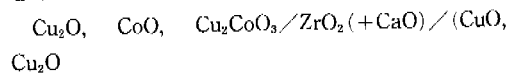
$$\Delta G^* (LHS) = -\Delta G^* (RHS) \text{ 이므로}$$

$$\ln \frac{a_{Cu_2O}}{a_{Cu}^2} = \ln \left[ \frac{PO_2(LHS)}{PO_2(RHS)} \right]^{1/2}$$

여기에 Henry의 법칙의 가정을 적용하고,  $a_{Cu} = 1$ 로 하면 1200K에서 측정된 oxygen pressure에 대해서 생각하면,  $a_{Cu_2O} = X_{Cu_2O} = 0.998$ 을 얻을 수 있다. 이것은 Cu<sub>2</sub>O에 대한 CoO의 용해도는 매우 작다는 것을 알 수 있으며, Cu<sub>2</sub>O에 대한 NiO의 경우와 비슷하다.

5. Cu<sub>2</sub>O-CoO-Cu<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>계

그 존재가 확정된 Cu<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>에 대한 열역학 자료를 얻기 위해서 구성된 전지(6)



에 대해서 측정된 EMF값을 Table 3과 Fig. 11에 나타내었다. 이 측정된 값과 온도와의 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$E(6) = 35.08 - 0.02133T \text{ (mV) [1162-1332K]}$$

위의 값에 대해서 Nernst의 관계식을 적용하면,

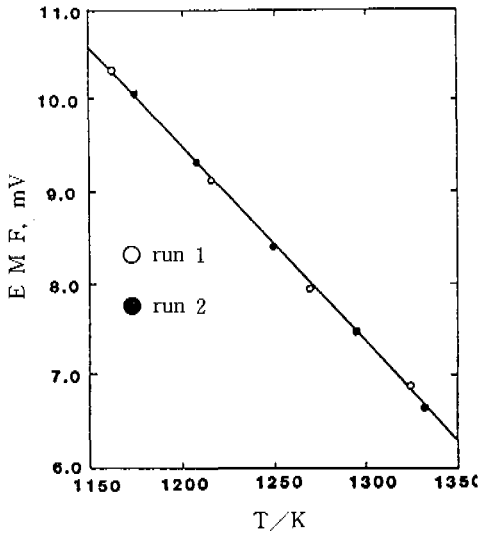
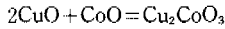


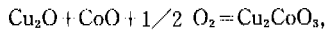
Fig. 11 Temperature dependence of emf for the system  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{CoO}_3$ - $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ .



$$\Delta G^\circ_{\text{R}} = 1618 + 0.9838 T \quad (\text{cal/mole})$$

[1162-1332K]

위 반응에  $\text{CuO}$ 를 형성하는 반응 즉,  $\text{Cu}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2 = 2\text{CuO}$ 를 더하면 아래와 같다.



$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{\text{R}} + \Delta G^\circ_{\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CuO}} = -33195 + 23.658T$$

$$\log \text{PO}_2(\text{atm}) = -\frac{14508}{T} + 10.340$$

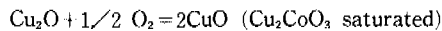
따라서 이 결과에  $\Delta G^\circ_{\text{f,Cu}_2\text{O}}$ 와  $\Delta G^\circ_{\text{f,CoO}}$ 를 더하면 아래와 같이  $\Delta G^\circ_{\text{f,Cu}_2\text{CoO}_3}$ 를 얻었다.

$$\Delta G^\circ_{\text{f,Cu}_2\text{CoO}_3} = -130423 + 58.542T \quad (\text{cal/mole})$$

이것에 대한 연구는 오직 Landolt와 Muan<sup>28)</sup>의 보고만 있으며, 이것에 의하면 1273K에서  $\Delta G^\circ_{\text{f,Cu}_2\text{CoO}_3} = -0.6 \text{ Kcal}$ 이라고 하여 본 실험의 결과와 상당한 차이가 있으며 앞으로 더 많은 연구가 필요할 것으로 생각된다.

#### 6. $\text{CuO}$ - $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{Cu}_2\text{CoO}_3$ 계

본 연구에서는 다음과 같은 반응에서 oxygen pressure 사이의 차를 직접적으로 측정하기 위하여  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{CoO}_3/\text{ZrO}_2(+\text{CaO})/\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ 의 EMF cell이 사용되었으며, 그 결과는 Fig. 10과 같다.



$$E(7) = 2.527 - 0.001592 T \quad (\text{mV}) \quad [1197-1336\text{K}]$$

이것에 Nernst의 관계식을 적용하면,

$$\Delta G = -nFE = -RT \ln [\text{PO}_2(\text{RHS})/\text{PO}_2(\text{LHS})]^{1/2}$$

따라서

$$\log \text{PO}_2(\text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO}, \text{Cu}_2\text{CoO}_3)(\text{atm}) = \log \text{PO}_2(\text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO}) - \frac{50,939}{T} + 0.03209$$

이 식에  $\log \text{PO}_2(\text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO})$ 에 대한 본 연구의 결과를 응용하면,  $\log \text{PO}_2(\text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO}, \text{Cu}_2\text{CoO}_3)$

$$(\text{atm}) = \frac{13852}{T} + 9.94$$

그리고 반쪽 전지 반응으로부터

$$\ln\left(\frac{a_{\text{CuO}}^2}{a_{\text{Cu}_2\text{O}}}\right) = \ln\left[\frac{\text{PO}_2(\text{LHS})}{\text{PO}_2(\text{RHS})}\right]^{1/2}$$

$a_{\text{Cu}_2\text{O}}(\text{Cu}_2\text{CoO}_3)$ 는 Fig. 1의 II구역의 경우와 같다고 한다면, 1200K에서  $a_{\text{CuO}} = 0.999$ 로서  $\text{Cu}_2\text{O}$ 에 대한  $\text{Cu}_2\text{CoO}_3$ 의 용해도가 미세하지만 약간 작은 것을 알 수 있다. 이상의 결과들에 대해 비교 검토할 수 있는 다른 연구자들의 결과를 얻을 수 없었기 때문에  $\text{Cu-Co-O}$ 계에 대해서는 앞으로 더 많은 연구가 필요하다.

#### IV. 결 론

본 연구에 대한 결론은 다음과 같다.

$$\Delta G^\circ_{\text{f,Cu}_2\text{O}} = -40548 + 17.494 T \quad (\text{cal/mole})$$

$$\Delta G^\circ_{\text{f,CuO}} = -36062 + 20.084 T \quad (\text{cal/mole})$$

$$\Delta G^\circ_{\text{f,CoO}} = -56680 + 17.394 T \quad (\text{cal/mole})$$

2  $\text{CuO} + \text{CoO} = \text{Cu}_2\text{CoO}_3$ 의 반응에 대한

$\Delta G^\circ$  = -1계산된  $\text{Cu}_2\text{CoO}_3$ 의 Gibbs energy of formation은

$$\Delta G^\circ_{\text{f,Cu}_2\text{CoO}_3} = -130423 + 58.542 \text{ cal/mole}$$

이다. 그리고  $\text{Cu}_2\text{CoO}_3$ 에 대한  $\text{Cu}_2\text{O}$ 와  $\text{CuO}$ 의 용해도는 매우 작다.

#### V. 참고 문헌

- 1) B.C.H. Steel and C.B. Alcock, Trans. ASM-AIME, 223, 1359~1367(1965)
- 2) M.Hasebe and T.Nishizawa, CALPHAD, 4, 83~100(1980)
- 3) W.A. Donch and O.Kubaschewski, High Temp-High Pressure, 1, 357~365(1965)
- 4) P. Taskinen, Z. Metall., 73, 445~450(1982)
- 5) L. Timberg, J.M. Toguri, and T. Azakami, Metall. Trans., 12B, 275~279(1981)
- 6) T. Nishizawa and K.Ishida, Bull. Alloy Phase

- Diagrams 5(2), 161~165(1984)
- 7) M. Hasebe and T. Nishizawa, CALPHAD, 4, 83~100(1980)
  - 8) D. Narducci, F. Negroni, and C.M. Mari, Mater. Chem. Phys., 12, 377~388(1985)
  - 9) Y.A. Chang and N. Ahmad, "Thermodynamic Data on Metal Carbonates and Related Oxides" Met. Soc. of AIME, pp.81~92(1982)
  - 10) S. Pyun and F. Muller, High Temp. -High Pressure, 9, 111~120(1977)
  - 11) E. Jacobsson and E. Rosen, Scand. J. Metall., 10, 39~43(1981)
  - 12) O.M. Sreedharan, M.S. Chandrasekharaish, and M.D. "Karkhanavala, High Temp. Sci., 9, 109~118(1977)
  - 13) N. Kemori, I. Katayama, and Z. Kozuka, J. Chem. Thermodyn., 11, 215~228(1979)
  - 14) K. Kiukkola and C. Wagner, J. Electrochem. Soc., 104, 379~387(1957)
  - 15) C.E. Wicks and F.E. Block, U.S. Bureau of Mines Bull. 605 pp.38~40(1963)
  - 16) J.A. Hedvall and G. Schiller, Z. Anorg. Allg. Chem., 221, 97~102(1934)
  - 17) J.F. Elliott, Metall. Trans., 7B, 17~33(1976)
  - 18) R. Schmid, Metall. Trans., 14B, 473~481(1983)
  - 19) J.P. Neumann, T. Zhong, and Y.A. Chang, Bull. Alloy Phase Diagrams, 5(2), 136~140(1984)
  - 20) Y. Kayahara, K. Ono, T. Oishi, and J. Moriyama, J. Trans. Jpn. Inst. Met., 22, 493~500(1981)
  - 21) P. Taskinen, Scand. J. Metall., 10, 189~191(1981)
  - 22) T. Chiang and Y.A. Chang, Metall. Trans. 7B, 453~467(1976)
  - 23) P. Taskinen, Acta Polytech. Scand., Chem. Incl. Metall. Ser., Ch. 145, 1~45(1981)
  - 24) S. Otsuka and Z. Kozuka, Metall. Trans., 12B, 501~507(1981)
  - 25) K. Fitzner and Z. Moser, Metals Technol(London), 6, 273~275(1979)
  - 26) F. Bertaut and C. Delorme, C.R. Hebd. Seances Sci., 238, 1829~1830(1954)
  - 27) F.C.M. Driessens, G.D. Rieck, and H.N. Coenen, J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 747~753(1968)
  - 28) C. Landolt and A. Muan, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 1319~1326(1969)
  - 29) S. Holgersson and A. Karlsson, Z. Anorg. Allg. Chem., 183, 384~394(1929)
  - 30) V. Billiet and A. Vandendriessche, Natuurwet. Tijdschr. 21, 311~322(1940)
  - 31) M. Shimada, F. Kanamaru, M. Koizumi, and N. Yamamoto, Mat. Res. Bull., 10, 733~736(1975)
  - 32) U. Kuxmann and K. Geissler, Erzmetall., 30, 317~325(1977)
  - 33) 大石敏雄, 小野騰敏, 森山徐一郎, 日本金屬學會誌, 45(11), 1126~1129(1981)
  - 34) P. Behrmann, Dissertation, TU Clausthal, West Germany, 1979, Dec., 21
  - 35) Y-Z You, K-C. Hsieh and Y.A. Chang, Metall. Trans. A, 17A, 1104~1106(1986)
  - 36) K.C. Vlach, Y-Z. You, and Y.A. Chang, Thermochimica Acta 103, 361~370(1986)
  - 37) A.W. Espelund and H. Jynge, Scand. J. Metall., 6, 256~262(1977)
  - 38) T. Rosengvist and A. Hofseth, Scand. J. Metall., 9, 129~138(1980)
  - 39) K.C. Hsieh and Y.A. Chang, in Physical Chemistry of Extractive Metallurgy, (Eds., V. Kudryk and Y.K. Rao).
  - 40) R. Vogel and W. Pocher, Z. Metallk., 21, 333~337(1929)
  - 41) O. Kubaschewski, F. Evans, and C.B. Alcock, "Metallurgical Thergical Thermochemistry", 4th ed. "Pergamon Press; Oxford, 1967.
  - 42) H.H. Kellogg, J. che. & Eng Data, 14(1), 41~44(1969)
  - 43) ibid 9. pp.147~152
  - 44) L.R. Bidwell, J. Electrochem. Soc. 114(1) 30~31(1967)
  - 45) G.G. Charette and S.N. Flengas, J. Electrochem. Soc., 115(8) 796~804(1968)
  - 46) F.H. Smyth and H.S. Roberts, J. Am Chem. Soc 42, 2582~2607(1920)
  - 47) A. D. Mah, L.B. Pankratz, W.W. Weller, and E. G. King, U.S. Bur. Mines, Rept. Invest. 7026 Sept., (1967)
  - 48) E. Jacobsson and E. Rosen, Scand. J. Metall., 10, 39~43(1981)
  - 49) 榎木和成, 萩原哲, 金見鉉征, 齊藤安俊, 日本金屬學會誌, 41(5), 505~510(1970)
  - 50) E. Ankrust and A. Muan, Trans. Metall. Soc. AIME 227, 1378~1380(1963)
  - 51) B. Brezny and A. Muan Thermochim. Acta, 2, 107~119(1971)
  - 52) R.T. Grimely, R.P. Burns, and M.G. Inghram, J. Chem. Phys. 45, 4158~4162(1966)
  - 53) D. Jarke, Z. Metallkde., 69, 302~307(1978)
  - 54) Y.A. Chang, Private Communication.,(1986)