

## EMF 방법에 의한 $Y_2Cu_2O_5$ 의 생성자유에너지 측정

김 수 권

한전기술연구원 전력연구실 연료전지팀  
(1995년 5월 11일 접수)

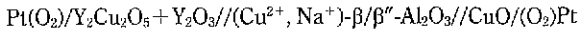
### Measurement of Formation Free Energy of $Y_2Cu_2O_5$ by EMF Method

Soo Kweon Kim

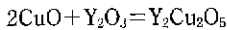
Fuel cell Team, Dept. of Electric Power Research, KEPCO Research Center  
(Received May 11, 1995)

#### 요 약

$Y_2Cu_2O_5$ 의 생성 자유에너지를 부분 이온교환된  $(Cu^{2+}, Na^+)-\beta/\beta''-Al_2O_3$ 를 전해질로 사용하여 다음과 같은 생성셀로부터 구하였다.



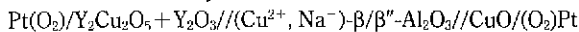
이 갈바닉셀에서  $Y_2Cu_2O_5$ 의 임의의 생성식과 생성자유에너지는 다음과 같다.



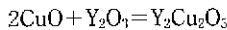
$$\Delta_f G^\circ / kJ.mol^{-1} = 13.19 - 16.25 * 10^{-3} T/K.$$

#### ABSTRACT

The formation free energy of  $Y_2Cu_2O_5$  was measured by the partial ion exchanged  $(Cu^{2+}, Na^+) - \beta/\beta'' - Al_2O_3$  as solid state electrolyte. The formation cell was built as follows:



The virtual formation formula, and the calculated formation free energy of  $Y_2Cu_2O_5$  as a function of temperature are as follows:



$$\Delta_f G^\circ / kJ.mol^{-1} = 13.19 - 16.25 * 10^{-3} T/K.$$

**Key words:** Superconductor, Formation free energy, Electromotive force

#### 1. 서 론

열역학 자료를 얻기 위하여 일반적으로 이용되는 방법에는 칼로리미터(calorimeter), 전기기전력(electromotive force), 증기압 또는 화학적인 평형상태로부터 구하는 방법이 있다. 이런 실험방법에 대해서는 이미 많은 저서들에서 상세히 설명되어 있다. 이 중에서도 기전력법은 간단하면서도 짧은 시간내에 원하는 열역학 데이터, 즉 액티비티, 분압, 생성자유에너지 및 혼합자유에너지( $a_i$ ,  $p_i$ ,  $\Delta_f G^\circ$ ,  $\Delta G$ )를 얻을 수 있다. 이론적으로는 전기기전력법이 재료의 열역학적 성질을 측정하는 가장 정확한 방법이다<sup>1)</sup>.

기전력 측정을 위한 갈바닉셀은 전해질, 기준극(refe-

rence electrode), 측정극(working electrode), 주위 분위기와 측정 도선(lead wire)등으로 구성된다.

전해질은 액상 및 고상전해질의 두 종류가 있으며, 갈바닉셀에 사용하기 위해서는 열적안정성, 순수한 이온전도성( $t_{ion} > 0.99$ )과 높은 이온전도도( $10^{-6} / \Omega cm$  이상) 등의 요건을 갖추어야 한다. 일반적으로 많이 이용되는 고체전해질로는  $CaO - Y_2O_3$  - 안정화  $ZrO_2$ ,  $Y_2O_3 - La_2O_3$  - doped  $ThO_2$ ,  $CaF_2$ 나  $LaF_3$ 와  $\beta/\beta'' - Al_2O_3$  등이다. 이들은 전극간 분리 및 용기로써의 역할을 하며, 펠렛(pellet), 크루시블(crucible), 또는 튜브(tube) 형태이다. 기준극으로는 일반적으로 고상상태(순수한 금속 또는 금속/금속산화물) 또는 제어된 기체상태( $Pt/air$ ,  $Pt/O_2$ ,  $CO-CO_2$ ,  $H_2-H_2O$ )를 사용하는데, 가스상태의 전극일 경

우는 기준극과 측정극의 분위기는 전해질에 의해 완전히 분리되어야 한다. 그리고 전극간을 연결하는 측정도선의 종류가 서로 다를 시에는 열기전력이 발생하므로, 열기전력 실험을 따로 한 후 전기기전력(emf) 값에서 빼야 한다.

갈바닉셀 측정시 주의해야 할 사항으로는 전극 또는 전해질의 높은 증기압으로 인한 농도변화(특히 고온에서), 전극 및 전해질 상호간의 반응, 측정 노에서의 유도전류 발생 등이다. 그리고 기전력 측정시에 생기는 오차(error)의 원인에는 다음과 같은 것들이 있다.

- i) 전해질의 미세균열이나 개기공에 의한 물리적 투과성(특히  $ZrO_2$  전해질은 열충격 저항이 매우 낮으므로 150 K/h 이하로 냉각 또는 승온을 해야 하며, 모든 고체전해질의 소결밀도는 이론밀도의 95% 이상이어야 하며 개기공이 없어야 한다.)
- ii) 셀온도, 셀전압, 기준극의 산소분압의 부정확성
- iii) 노내온도의 불균일(주로 예열되지 않은 가스나 노 설계 잘못으로 생김)에 의한 열기전력(thermoelectric voltage)과 셀온도의 부정확 유발
- iv) 전해질이 미소 전자전도도를 가질 때

고온에서 액체나 고체전해질을 사용하여 농도셀(concentration cell)이나 생성셀(formation cell)로 기전력을 측정할때, 기전력값이 편차나 분극 없이 가역적으로 작동된다면 이 측정은 정확하다고 할 수 있다. 즉 일정온도에서 기전력값이 시간에 따라 변하지 않고, 승온이나 감온에 관계없이 재현성을 가져야 한다. 기전력은 보정된 상태에서 측정되어야 하고, 측정극으로부터 또는 기준극으로부터 미소한 전류를 통과시킬 때에도 동일한 값에 도달되어야 한다. 또한 전해질의 전도는 순수한 이온전도성을 지녀야 하며, electropositive한 전극의 이온화반응( $M \leftrightarrow M^{n+} + ne^-$ )은 오직 전극표면에서만 일어나야 하고, 전극과 전해질간에 또는 전극과 주위 분위기간에 어떤 생성반응도 일어나지 않아야 한다.

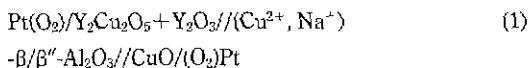
1986년 Bednorz와 Müller<sup>2)</sup>가 LaBaCuO계 산화물 초전도체를 발견한 이후, 산화물 고온 초전도체로는 90 K 급의 Y-Ba-Cu-O계, 110 K 급의 Bi-Sr-Ca-Cu-O계, 120 K 급의 Tl-Ba-Ca-Cu-O계 등이 발견되었다. 이들은 종래의 금속 초전도체보다 높은 온도에서 초전도성을 나타내어, 값 비싼 액체헬륨대신 액체질소(B.P=77 K)를 사용할 수 있기 때문에 경제성이 높아 실용화 연구에 매우 관심이 크다. 이중 Y-Ba-Cu-O계인  $YBa_2Cu_3O_{6.5+x}$ 은  $YCuO_2$ 와  $2BaCuO_2$ 로 구성되어 있으므로,  $Y_2Cu_2O_5$ 와  $BaCuO_2$ 의 생성자유에너지를 통하여 이 두 물질의 온도와 분압에 따른 안정화 영역을 알 수 있으며, 이는 위의 초전도체를

합성, 소결 및 단결정 성장 등에 큰 의미를 가진다. 이 연구의 목적은 지금까지 일반적으로 EMF 측정을 위하여 사용되어온 고체전해질인 YSZ( $Y_2O_3$  안정화 지르코니아)나  $CaF_2$  대신에, 부분 이온교환된 양이온 전도체인( $Cu^{2+}, Na^+$ )- $\beta/\beta''$ - $Al_2O_3$ 를 고체전해질로 사용하여 쉽고 간단하게  $Y_2Cu_2O_5$ 의 생성자유에너지를 측정하는 것이다.

## 2. 상태도 고찰

Roth<sup>3)</sup> 등과 Nevryva<sup>4)</sup> 등이  $Y_2O_3$ -CuO 상태도에 대해 조사한 것을 Fig. 1에 나타내었다. 여기에서  $Y_2O_3 : CuO = 1 : 2$ 인  $Y_2Cu_2O_5$ 가 존재함을 알 수 있다. 이 상의 결정구조는 orthorhombic이고 격자상수는  $a=1.0779$ ,  $b=0.3496$ ,  $c=1.245 \text{ \AA}$ 이다<sup>5)</sup>. 이 상태도에 의하면 1026°C에서 CuO와  $Cu_2O$ 로 분해되며, 1095°C에서 고상과 액상이 공존하며, 1120°C까지 공기중에서 안정한 것을 알 수 있다<sup>6)</sup>.

본 연구에서는  $Y_2Cu_2O_5$ 의 생성자유에너지 측정을 위하여 다음과 같은 생성셀을 구성하였다.



왼쪽반전지는  $O_2(g)$ ,  $Y_2Cu_2O_5$ ,  $Y_2O_3$  3상이 공존하는 측

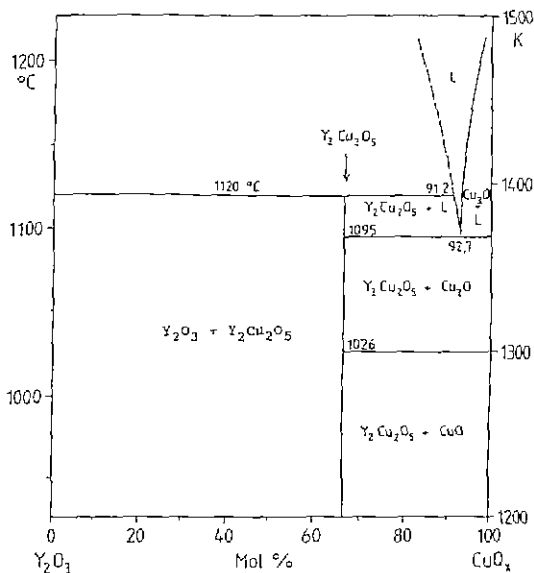
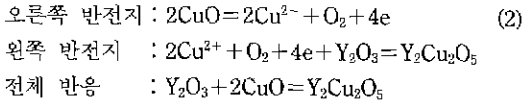


Fig. 1. Phase diagram of  $Y_2O_3$ -CuOx system (from Ref. 3).

정극이며, 오른쪽 반전지는 순수한 CuO와 O<sub>2</sub>(g)를 사용한 기준극이며, 전해질로는 부분이온교환된(Cu<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>)-β/β'-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하였다. 이때 양쪽 전극은 안정한 분위기 상태하에 존재해야 하며, 가상적인 셀반응은 다음과 같다.



Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 생성자유에너지 Δ<sub>f</sub>G°와 기전력값과의 관계는 Nernst 식에 따라 다음과 같은 관계를 가진다.

$$\Delta_f G^\circ = -4FE \quad (3)$$

고체전해질로써 부분이온교환된 양이온 전도체인 β/β'-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하여 기전력방법에 의한 액티비티나 생성자유에너지 측정에 대해서도 많은 연구가 있다<sup>6-12</sup>.

### 3. 실험장치 및 방법

#### 3.1. 실험장치

실험장치는 가열을 위한 전기로 및 온도제어장치, 가스공급과 제어 및 건조부, 진공펌프 및 EMF 측정장치로 구성되어 있으며 상세한 설명은 참고문헌에 잘 나타내었다<sup>13,14</sup>. 셀은 식(1)과 같이 샌드위치형으로 배열하였으며, 측정극인 Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 직경 8 mm 두께 2 mm이며, 기준극인 순수한 CuO는 직경 8 mm 두께 2 mm였으며 배열은 Fig. 2와 같다. 서로간에 좋은 전기적 접

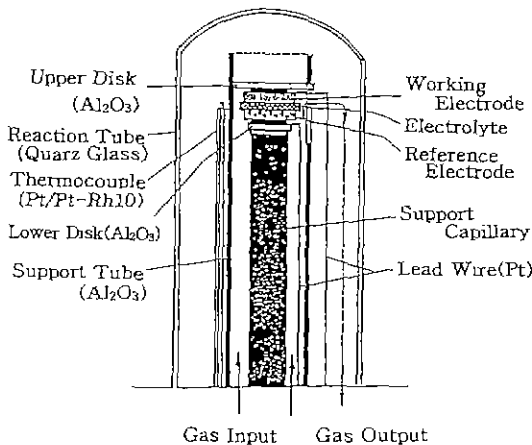


Fig. 2. Cell arrangement for measurement of formation free energy of Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

속을 위하여 각 시편은 다이아몬드 페이스트 및 샌드페이퍼로 잘 연마한 후 알콜용액 하에서 초음파 세척을 한 후 400°C 공기중에서 충분히 건조하였다.

백금판(두께=0.5 mm)과 백금선은 접점용접으로 연결하였으며 백금판과 전극사이에는 Engelhart사의 백금 페이스트(paste)를 사용하여 접촉저항을 감소시켰다. 기준극/전해질/측정극간에 충분한 접촉이 되도록 전극 양쪽에 디스크 형태의 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 넣었으며, 지지체 하부에 있는 스프링에 의해 갈바닉셀은 서로간 긴밀하게 접촉되도록 만들었다. 반응셀의 외부는 직경 35 mm의 석영 유리(Quartz glass)로 되어 있으며 전체적인 셀 배열은 Fig. 2와 같다.

실험동안에 2개의 지지체 사이를 통하여 순도 99.999 vol.%의 산소를 유량 1 cm<sup>3</sup>/sec로 통과시켰으며, 반응부의 산소압력을 균일하게 유지하기 위해 유출되는 산소는 오일이 담긴 용기를 통하여 공기중으로 배출하였다. 가열을 위하여 Heraeus(RoK/F7/50)계의 수직노로로서, 이 노의 내부직경은 70 mm, 가열부는 400 mm, 일정한 온도영역은 70 mm 내에 1500 K에서 ±1를 유지할 수 있는 3단계의 독립된 가열부와 각각의 제어장치를 이용하여 노내 온도구배를 제어할 수 있도록 만들어졌다. 발열체는 Kanthal로서 중앙가열부의 길이는 100 mm이며, 유도전류를 방지하기 위해 Ni판(두께 2 mm)을 사용하여 외부에 접지시켰다. 열전대는 Pt/Pt-Rh10을 사용하였으며 순수한 얼음-물을 사용하여 온도를 보정하였으며, 열 기전력 측정은 고저항 디지털 multi-meter(Kcithley사 Model 195A, Munchen, 내부저항=10<sup>12</sup> Ω)로 측정하였다.

#### 3.2. 시료제작

측정극을 제조하기 위한 출발물질로는 CuO(순도 99.9%, Merck, Darmstadt)와 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(순도 99.99%, Alfa products, Karlsruhe)를 사용하였다. CuO와 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 각각 1000 K, 공기중에서 24시간 가열한 후 CuO : Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비는 3 : 1 되게 정량한 후 Aceton 용액하에서 아샷(Achat)질 유발로 충분히 혼합한 후 1400 K에서 48시간 하소한 후, 충분히 분쇄하여 1400 K에서 48시간 재가열하였다. 그 후 5×10<sup>9</sup> N/m<sup>2</sup>의 압력으로 직경 10 mm, 두께 2.5 mm의 디스크 형태로 성형한 후, 1450 K에서 48시간 공기중에서 소결하였는데, 소결후의 크기는 직경=8 mm, 두께=2 mm였다. 분말합성시 및 소결 후 XRD로 조사한 결과 Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 상과 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상만이 존재했으며 제 2상은 존재하지 않았다.

기준극인 CuO를 제조하기 위해 CuO를 1000 K, 공기중에서 24시간 가열하였다. 이 시료를 5×10<sup>9</sup> N/m<sup>2</sup> 압

력하에서 직경 10 mm, 두께 2.5 mm의 디스크형으로 성형한 후 1220 K에서 24시간 소결하였다. 소결 후의 크기는 직경=8 mm, 두께=2 mm였다.

전해질로 사용된 (Cu<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>)-β/β'-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 소결된 디스크 형태(직경=10 mm, 두께=2 mm)의 Na<sup>+</sup>-β/β'-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 970 K, Ar 분위기, CuCl<sub>2</sub> 용융염 하에서 72시간 동안 이온교환 하였다. 그 후 진한 질산용액 하에서 여분의 CuCl<sub>2</sub>를 완전히 제거한 후, 무수메탄올에서 재 세척하였다. 세척된 전해질을 잘 연마한 후 800 K 순수 산소 분위기에서 2시간 동안 가열하였다<sup>2)</sup>.

3.3. 실험과정

실험 시작 전에 반응공간을 확산펌프로 진공(10<sup>-3</sup> Pa) 상태로 만든 뒤 전조된 산소를 통과시켰다. 산소의 전조과정은 Blue gel과 KOH, Blue gel과 CaO, Blue gel과 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 차례로 통과시켰으며, 그후 1기압의 산소를 Flow meter를 사용하여 1 cm<sup>3</sup>/sec의 유량을 일정하게 통과시켰다.

안정한 EMF값은 온도가 일정하게 유지된 후 1시간 이내에 도달하였으며, 이러한 안정한 값은 4시간 이상 지속되므로, 안정한 값에 도달 후 매 2시간마다 온도를 승은 또는 감온하여 온도에 따른 기전력값을 측정하였다. 기전력(EMF) 측정은 디지털 볼트메트(Keithley사 모델 195A/Munchen, 내부저항=10<sup>12</sup> Ω)로 측정하였다.

4. 실험결과 및 고찰

Table 1. Measured EMF (E) of the Formation Cell (1) as a Function of Temperature (T).  
Pt(O<sub>2</sub>)/Cu<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>//(Cu<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>)-β/β'-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>//CuO/(O<sub>2</sub>)Pt

first study		second study	
T/K	E/mV	T/K	E/mV
822	0.5	828	0.4
796	0.5	879	3.0
1002	7.5	1124	13.0
1042	10.0	790	0.0
793	0.0	1026	9.0
922	5.0	1080	11.0
963	7.0	929	4.5
830	1.0	979	6.5
863	2.5		
1119	12.5		

E/mV = -34.17 + 42.10 \* 10<sup>-3</sup> T/K

실험은 796 K에서 1124 K까지 행하였으며, 결과는 Table 1과 Fig. 3에 온도의 관계로써 나타내었다. 예비 실험결과 위 온도범위 이상의 온도에서는 시간에 따른 안정한 기전력값을 얻을 수 없었으며, 그 이하의 온도에서는 전극 반응 속도가 아주 느렸다. 이 실험에서의 전극은 동일한 합성, 성형, 및 소결 조건하에서 각기 서로 다른 전극 제조 과정으로 만들어졌다. 각각의 전극으로 두번 측정하여, 그 측정값의 평균치를 온도의 함수로 나타내면 다음과 같다.

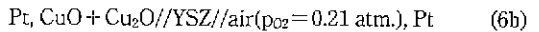
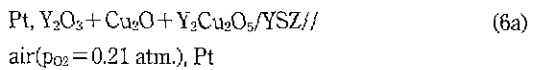
E/mV = -34.17 + 42.10 \* 10<sup>-3</sup> T/K (4)

이 값을 식 (3)에 대입하면, Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 생성자유에너지를 온도의 함수로 나타낼 수 있고 반응식 및 결과는 다음과 같다.

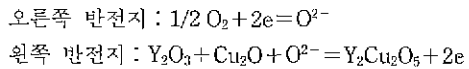


Δ<sub>f</sub>G°/kJ.mol<sup>-1</sup> = 13.19 - 16.25 \* 10<sup>-3</sup> T/K (5b)

Pankajavalli<sup>10)</sup>, 및 Tretyakov<sup>15)</sup>는 YSZ(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 안정화 ZrO<sub>2</sub>)를 고체전해질로 사용하여 다음과 같은 서로 다른 두가지 셀(6a, b)을 조합하여 Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 생성자유에너지를 구하였다.



셀 (6a)에서 전기화학 반응은 다음과 같다.



따라서 왼쪽 반전지와 오른쪽 반전지의 합에 의한 셀 (6a)의 전체적인 반응은 다음과 같다.

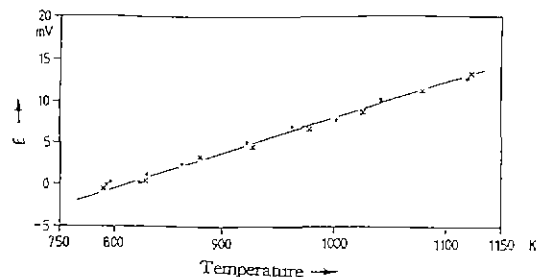


Fig. 3. Electromotive force of galvanic cell (1) as a function of temperature.

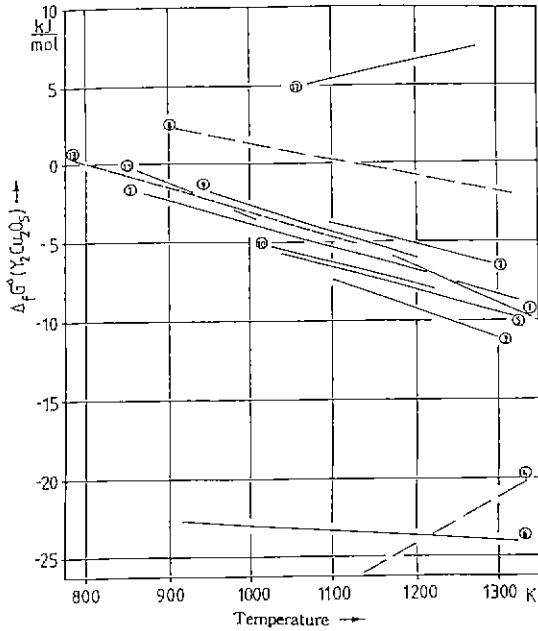
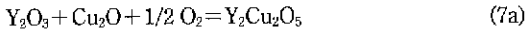
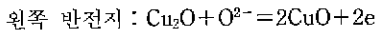
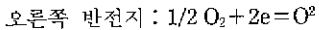


Fig. 4. Comparison of formation free energies of  $Y_2Cu_2O_5$  as functions of temperature by various authors (each No. corresponds to Table 2).



셀 (6b)에서 임의의 전기화학반응은 다음과 같다.



따라서 왼쪽 반전지와 오른쪽 반전지의 합에 의한 셀 (6b)의 전체적인 반응은 다음과 같다.



반응식(7a)에서 반응식(7b)를 빼면 즉 다음과 같은  $Y_2Cu_2O_5$ 의 생성식이 된다.

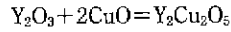


Fig. 4는 본 실험과 다른 저자들의 측정치를 비교하였으며, Table 2는 현재까지  $Y_2Cu_2O_5$  상의 생성자유에너지를 측정방법과 측정온도 범위에 대하여 종합하였다<sup>16-26</sup>.

여기에서의 결과는 서로 큰 차이를 보이고 있다. 이는 각자 사용한 전해질의 이온 도메인, 각 전극의 안정성 범위 그리고 전극의 전기전도도 증가를 위해 사용된 보조 전극의 종류 및 안정성 영역 등의 차이에 따른 것으로 보인다. Tretyakov *et al.*<sup>15</sup>, Pankajavalli와 Sreedharan<sup>16</sup>, Musbach와 Chang<sup>17</sup>, Kale과 Jacob<sup>18</sup>, Fan *et al.*<sup>19</sup>, Simpo와 Nakamura<sup>20</sup>와 Azad *et al.*<sup>21</sup>의 측정치를 비교하면,  $Y_2Cu_2O_5$ 의 생성자유에너지가  $\pm 2$  kJ 범위 내에 존재하며, 이들의 실험과  $(Cu^{2+}, Na^+)-\beta/\beta''-Al_2O_3$  전해질로 측정된 본 실험 결과와는 아주 잘 일치하고 있다. 그외 Rao *et al.*<sup>23</sup>, Wiesner *et al.*<sup>24</sup>, Lee와 Lee<sup>25</sup>, Mohamad<sup>26</sup>들의 결과와는 큰 차이를 보인다. 생성자유에너지에 대한 온도계수를 비교해 보면 Pankajavalli와 Sreedharan<sup>16</sup>, Musbach와 Chang<sup>17</sup>, Kale과 Jacob<sup>18</sup>, Fan *et al.*<sup>19</sup>, Simpo와 Nakamura<sup>20</sup> 등의 결과와 본 실험은 매우 잘

Table 2. Measurement Methods and Regions of Standard Formation Free Energy of  $Y_2Cu_2O_5$  by Various Authors.

No.	Author	Measured region/K	Method (Electrolyte)
1	Tretyakov <i>et al</i>	1173-1340	EMF(YSZ)
2	Pankajavalli, sreedharan	1095-1290	EMF(YSZ)
3	Skolis <i>et al</i>	1100-1300	EMF(YSZ)
4	Rao <i>et al.</i>		calculated
5	Musbach, chang		EMF(YSZ)
6	Wiesner <i>et al.</i>		TG a. Gas coulometry
7	Kale, Jacob	870-1320	EMF(YSZ)
8	Lee, Lee		calculated
9	Fan <i>et al.</i>	950-1200	EMF(CaF <sub>2</sub> )
10	Shimpo, Nakamura	1025-1220	EMF(YSZ)
11	Azad <i>et al.</i>	860- 980	EMF(CaF <sub>2</sub> )
12	Mohamad	1070-1270	EMF(YSZ)
13	this study	785-1125	EMF(Cu <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> -β/β'')

**Table 3.** Standard Formation Free Enthalpies, Entropies and Measurement Regions of  $Y_2Cu_2O_5$  by Various Authors.

$\frac{\Delta_f H^\circ}{\text{kJ/mol}}$	$\frac{\Delta_f S^\circ}{\text{J/K.mol}}$	$\frac{\Delta T}{\text{K}}$	Reference (No.)
10.91	13.41	1095-1290	Pankayavalli, Sreedharan (16)
9.19	14.40		Musbach, Chang (17)
11.21	15.07	870-1320	Kale, Jacob (18)
14.30	17.00	950-1200	Fan <i>et al.</i> (19)
9.10	14.00	1025-1220	Shimpo, Nakamura (20)
13.19	16.25	785-1125	this study

일치함을 알 수 있다. 위의 저자들의 온도계수에 따른 생성 엔탈피 및 엔트로피 측정 결과를 Table 3에 나타내었다.

Table 3으로부터 온도범위 800 K에서 1350 K까지의  $Y_2Cu_2O_5$ 의  $\Delta_f H^\circ$ 와  $\Delta_f S^\circ$ 의 평균은,

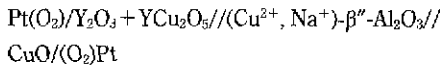
$$\Delta_f H^\circ = 11.3 \pm 2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f S^\circ = 15.02 \pm 1.5 \text{ J/K.mol 이었다.}$$

$Y_2Cu_2O_5$ 는 비교적 작은 정(+)의 엔탈피 값을 가지며, 엔트로피 값으로 볼 때 안정한 상이다.

## 5. 결 론

혼합이온전도체인  $(Cu^{2+}, Na^+)-\beta/\beta''-Al_2O_3$ 를 전해질로 사용하여 다음과 같은 갈바닉 셀을 구성하였다.



이 갈바닉 셀에 의하여 얻은 기전력값과 온도와의 관계는 다음과 같다.

$$E/mV = -34.17 + 42.10 \times 10^{-3} T/K$$

위의 식을 이용하여 임의의 반응인  $2CuO + Y_2O_3 = Y_2Cu_2O_5$ 에서  $Y_2Cu_2O_5$ 의 생성자유에너지를 계산하면,

$$\Delta_f G^\circ / \text{kJ.mol}^{-1} = 13.19 - 16.25 \times 10^{-3} T/K \text{ 이다.}$$

$(Cu^{2+}, Na)-\beta/\beta''-Al_2O_3$ 는 비록 혼합 이온전도체일지라도, 다른 전해질에 비해 아주 저온에서부터 안정한 기전력을 얻었을 뿐만 아니라, 이 실험의 측정 범위 이상인 고온에서는 안정한 기전력 값을 얻을 수 없었다. 이는 추정전데 전해질층의 Na 증발에 의한 전극과의 반응으로 보인다.

## 감사의 글

논문은 독일 RWTH Aachen, Inst. f. Gesteinhüttenkunde, Abt. Thermochemie에서 수행된 저자의 박사학위 논문의 일부이며, 위 논문이 이루어질 수 있도록 열심히 지도해 주신 Müller 교수님께 감사드립니다. 1995년 4월 한국 요업학회 춘계 학술대회에서 발표한 내용을 알려 드립니다.

## REFERENCES

1. K.L. Komarek, "Experimentelle methoden zur thermodynamik der metall und legierungen. I," *Z. Metallkunde*, **Bd.64**, 325-341 (1973).
2. J.G. Bednorz and K.A. Muller, *Z Phys.*, **B64**, 189- (1986).
3. R.S. Roth, K.L. Davis and J.R. Dennis, "Phase equilibria and crystal chemistry in the system Ba-Y-Cu-O," *Advanced Ceramic Materials*, Vol. 2. No. 3B, Special Issue, *Ceramic Superconductors*, pp. 303-312 (1987).
4. M. Nevřiva, E. Pollert, J. Sestak, L. Matejkova and A. Triska, "Phase diagram of the pseudobinary Ba-CuO<sub>2</sub>-YBa<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>6.5</sub>-YCuO<sub>2.5</sub> system," *Thermochimica Acta*, **136**, 263-278 (1988).
5. M. Arjomand and D.J. Machin, "Oxide chemistry Part II. Ternary oxides containing copper in oxidation states -I, -II, -III, -IV," *J Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1061-1066 (1975).
6. T.Z. Komm, Y.D. Tret'yakov and A.R. Kaul, "The synthesis of a solid electrolyte with zinc ion conductivity and its application in galvanic cells," *Russ. J. Phy. Chem. (english)*, **50**, 1267-1268 (1976).
7. G. Rog, S. Kozinski and A.K. Rog, "Solid oxide galvanic cells involving exchanged beta-alumina electrolyte," *Electrochimica Acta*, **26**, 1819-1821 (1981).
8. G. Rog and A.K. Rog, "Zinc sodium and nickel sodium beta"-polyaluminates, preparation, properties and app-

- lication to the solid oxid galvanic cells," *Electrochimica Acta*, **30**, 335-339 (1985).
9. J.A. Little and D.J. Fray, "Determination of activity of copper in liquid copper-tin alloys by use of copper beta-alumina," *Trans IMM (Institution of Mining and Metallurgy)*, **88**, C 229-233 (1979).
  10. H. Fischbach, "EMF messung an Ag-Au-Legierungen unter verwendung von Ag  $\beta$ -Aluminat," *Z. Metallkde*, **71**, 448-450 (1980).
  11. A. Petric and A.D. Pelton, "Electromotive force measurements in molten Rb-Bi alloys with a rubidium  $\beta$ -alumina electrolyte," *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2754-2760 (1988).
  12. G. Rog, A.K. Rog, K. Zakula and W. Pycior, "Determination of the activities in the solid solutions  $\{x\text{MnO}+(1-x)\text{CaO}\}$  by a solid-electrolyte galvanic cell in the temperature range 900 K to 1100 K," *J. Chem. Thermodynamics*, **23**, 547-550 (1991).
  13. S.K. Kim, "Herstellung und eigenschften von kation-schleitendem  $\beta/\beta'$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  sowie seine anwendung als elektrolyt in galvanischen ketten zur bestimmung der freien enthalpie," *Dissertation RWTH Aachen*, 1993.
  14. S.K. Kim and F Muller, "Messung der freien mischungsenthalpie der  $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3$ -schmelze durch EMK-methode," *J. Corros Sci. Soc. of Korea*, **24**, 53-60 (1995).
  15. Y.D. Tretyakov, A.R. Kaul and N.V. Makukin, "An electrochemical study of high-temperature stability of compounds between the rare earlths and copper oxide," *J. Solid Stat. Chem.*, **17**, 183-189 (1976).
  16. R. Pankajavalli and O.M. Sreedharan, "Thermodynamic stability of  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  by the E.M.F. method," *J. Mat. Sci. Lett*, **7**, 714-716 (1988).
  17. O.A. Musbach and Y.A. Chang, "Thermodynamic stability of the Y-Ba-Cu oxide superconductor," *Private communication*, (1988).
  18. G.M. Kale and K.T. Jacob, "Gibbs energies of formation of  $\text{CuYO}_2$  and  $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$  and phase relations on the system Cu-Y-O," *Chemistry of materials*, **1**, 515-519 (1989).
  19. Z. Fan, C. Ji and Z. Zhao, "Standard Gibbs free energy of formation of superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  and related compounds on the  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -BaO-CuO system," *J. Less-common Metals*, **161**, 49-59 (1990).
  20. R. Shimpo and Y. Nakamura, "Standard Gibbs free energy changes for the formation of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+x}$ ,  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  and  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  from  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  and  $\text{CuO}$ ," *J. Jpn Inst. Metals*, **54**, 549-555 (1990).
  21. A.M. Azad, O.M. Sreedharan and K.T. Jacob, "Standard Gibbs energies of formation of  $\text{BaCuO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  and  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ ," *J. Mat. Sci.*, **26**, 3374-3379 (1991).
  22. J.J. Skpolis, S.V. Kiydenko, M.L. Kovba and S.F. Pashin, Proc. 12th All-Union Conf. Chemical Thermodynamics (Gorky); 1, pp. 18- from: V.B. Lazarev, *et al.*; (1991), "Thermodynamics of high-Tc superconductors," *Pure & Appl. Chem.*, **63**, 1341-1346 (1988).
  23. G.H. Rao, J.K. Liang and Z.Y. Qiao, "Thermodynamic treatment of the  $\text{CuO-Y}_2\text{O}_3$  binary system," *J. Less-Common Metals*, **144**, 215-220 (1988).
  24. U. Wiesner, G. Krabbes and M. Ritschel, "Stability fields in the system Y-Cu-O and thermochemical data of  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  and  $\text{YCuO}_2$ ," *Mat. Res. Bull.*, **24**, 1261-1266 (1989).
  25. B.J. Lee and D.N. Lee, "Calculation of phase diagram for the  $\text{YO}_{1.5}$ -BaO-CuO<sub>x</sub> system," *J. Amer. Ceram Soc.*, **72**, 314-319 (1989).
  26. A. Mohamad, "Thermochemische untersuchungen im system Y-Ba-Cu-O und semen randsystemen," *Dissertation RWTH Aachen*, (1992).