

EMF 방법에 의한 BaCuO₂의 생성자유에너지 측정

김 수 권

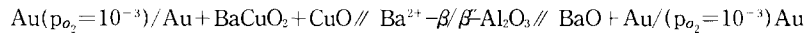
전력연구원 전력연구실 연료전지팀

Measurement of Formation Free Energy of BaCuO₂ by EMF Method

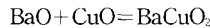
Soo Kweon Kim

Fuel cell Team, Department of Electric Power Research, KEPRI

초 록 BaCuO₂의 생성 자유에너지를 이중 이온교환된 Ba²⁺-β/β'-Al₂O₃를 전해질로 사용하여 다음과 같은 생성셀로부터 측정하였다.

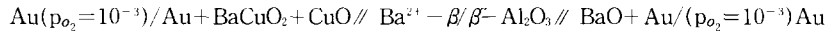


이 갈바닉셀에서 BaCuO₂의 임의의 생성식과 생성자유에너지는 다음과 같다.

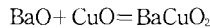


$$\Delta G^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -77.3 - 3.3 \times 10^{-3} T/\text{K}$$

Abstract The free energies of formation of BaCuO₂ was measured by the double ion exchanged Ba²⁺-β/β'-Al₂O₃ as a solid state electrolyte. The formation cell was built as follows:



The virtual formation formula, and the calculated free energies of formation of BaCuO₂ as a function of temperature are as follows:



$$\Delta G^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -77.3 - 3.3 \times 10^{-3} T/\text{K}$$

1. 서 론

열역학 자료를 얻기위하여 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 활동도, 분압, 생성 및 혼합자유에너지(a, p, ΔG°, ΔG)를 얻을 수 있다. 이론적으로는 전기기전력법이 재료의 열역학적 성질을 측정하는 가장 정확한 방법이다¹⁾. 전기기전력 측정을 위한 갈바닉셀은 전해질, 기준극(reference electrode), 측정극(working electrode), 주위 분위기와 측정 도선(lead wire)등으로 구성되며, 이들 상호간 반응이 없어야 하며, 각 구성요소의 특성에 관

해서는 전보에 상세히 설명 하였다²⁾.

1986년 Bednorz와 Müller³⁾가 LaBaCuO계 산화물 초전도체를 발견한 이후, 산화물 고온 초전도체로는 90K급의 Y-Ba-Cu-O계, 110K급의 Bi-Sr-Ca-Cu-O계, 120K급의 Tl-Ba-Ca-Cu-O계 등이 발견되었다. 이들은 종래의 금속 초전도체보다 높은 온도에서 초전도성을 나타내어, 값 비싼 액체헬륨대신 액체질소(B. P=77K)를 사용할 수 있기 때문에 경제성이 높아 실용화 연구에 매우 관심이 크다. 이중 Y-Ba-Cu-O계인 YBa₂Cu₃O_{6.5-7}은 YCuO_{2.5}와 2BaCuO₂로 구성되어 있으므로, Y₂Cu₃O₅와 BaCuO₂의 생성자유에너지를 통하여 이 두 물질의 온도와 분압에 따른 안정화 영역을 알 수 있으며, 이는 위의 초전도체를 합성, 소결, 단결정 성장, 박막제조 및 선재제작등에 큰 의미를 가진다.

BaCuO₂의 생성자유 에너지는 Skolis et al.⁴⁾,

Fan et al.⁵⁾, Azad et al.⁶⁾,에 의하여 전기기전력(electromotive force)법으로 또한 Calphad⁷⁾ 방법으로 계산되었으나, 그 결과는 서로간에 매우 큰 차이를 보이고 있다. 전기기전력법으로 측정된 경우에서 사용된 고체 전해질은 전부 CaF₂를 전해질로써 사용하였다.

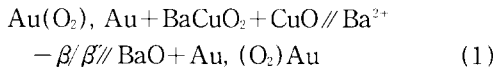
이 연구의 목적은 지금까지 일반적으로 E-MF 측정을 위하여 사용되어온 음이온 고체 전해질인 CaF₂ 대신에, 완전 이온교환된 양이온 전도체인 Ba²⁺-β/β'-Al₂O₃를 고체 전해질로 사용하여 음이온 전도체에 비하여 쉽고 간단하게 BaCuO₂의 생성자유에너지를 측정하는 것이다.

고체 전해질로써 이온교환된 양이온 전도체인 β/β'-Al₂O₃를 사용하여 전기기전력방법에 의한 활동도나 생성자유에너지 측정에 관한 많은 연구가 있으나,^{8~14)} Ba²⁺-β/β'-Al₂O₃를 이용한 연구는 아직 없는 실정이다.

2. 상태도 고찰 및 실험방법

Roth¹⁵⁾ 등과 Zhang¹⁶⁾ 등은 BaO-CuO의 상태도에 대해서 조사하였으며, Fig.1에 온도와 몰분율과의 관계를 나타내었다¹⁶⁾. 이 상태도에서는 Ba₂CuO₃와 BaCuO₂의 두가지 상이 존재하며, Ba₂CuO₃는 1083 K 이하에서는 orthorhombic 구조이며, 이 온도 이상에서는 tetragonal 구조를 지닌다. 반면 BaCuO₂는 cubic 구조이며, 공간군은 Im3m, 격자상수 a=1.82855nm이며 1173 K에서 synthetic으로 분해된다¹⁶⁾.

BaCuO₂의 생성 자유에너지를 측정하기 위하여 다음과 같은 생성셀(formation cell)을 구성하였다.



왼쪽 반전지는 측정극으로 BaCuO₂, CuO, O₂의 삼상으로 되어 있으며, 이 전극의 전기저항을 낮추기 위하여 Au분말을 첨가 하였다. 반면 오른쪽 반전지는 기준극으로 BaO, O₂의 두상으로 이루어져 있으며, 측정극과 마찬가지로 Au분말을 첨가 하였다. 여기서 도선 및 집전체로서 Au선(=0.5mm)과 Au판(T=0.1 mm)를 사용하였다. 일반적으로 Pt를 집전체 및 전극의 전기전도도 증가를 위하여 사용되고 있으나, 산소 분위기하에서 BaO와 Pt과의

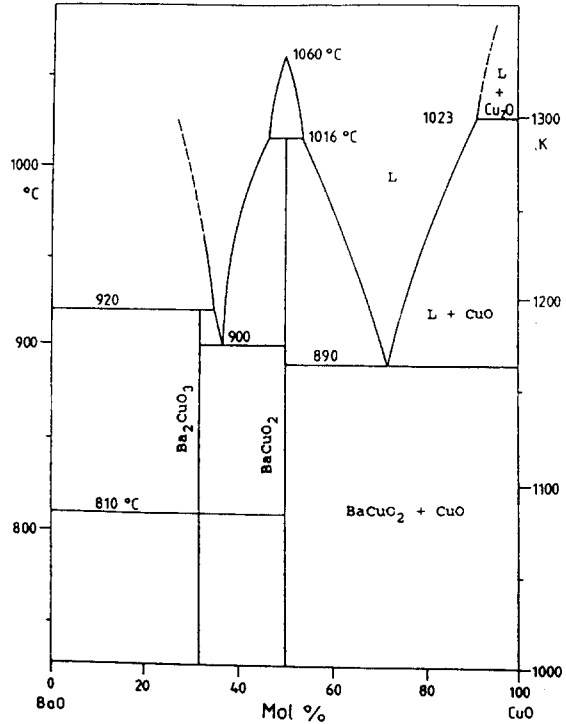


Fig.1. Phase diagram of BaO-CuO system (from ref. 16).

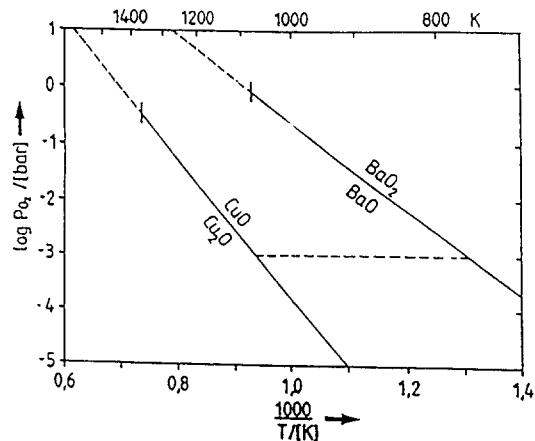
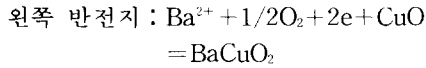
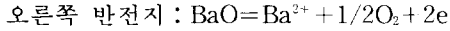


Fig. 2. Stability regions of CuO+Cu₂O and BaO+BaO₂ as relation of temperature and partial oxygen pressure (calculated from ref. 17, 18).

반응성 때문에 Au를 사용하였다. 두 전극은 측정 온도 범위내에서 동일한 산소 분압하에 놓여있으며, 이때 산소 분압은 혼합 가스인 Ar:O₂의 비로써 정하여 졌다. 두 전극에서 측정 가능한 온도와 산소 분압의 범위는 Barin

과 Knake의^{17, 18)} 열역학 자료집에서 계산하여 Fig.2에 나타내었다.

산소 분압이 10^{-3} bar일시 BaO와 CuO의 안정한 온도 범위는 약 770 K에서 1050 K이다. 위셀에서 가상적인 전기화학 반응은 다음과 같다.



따라서 전체 반응은: $\text{BaO} + \text{CuO} = \text{BaCuO}_2$ (2)

산화물로부터 BaCuO₂의 생성자유에너지 $\Delta_r G^\circ$ 와 기전력값과의 관계는 Nernst식에 따라 다음과 같은 관계를 가진다.

$$\Delta_r G^\circ = -2FE \quad (3)$$

여기서 $F (=96,487 \text{ kJ/mol}\cdot\text{V})$ 는 Faraday상수이며, E 는 전기기전력(electromotive force)으로 단위는 Volt이다.

3. 실험장치 및 방법

실험장치

실험장치는 가열을 위한 전기로 및 온도 제어장치, 가스공급과 제어 및 건조부, 진공펌프 및 EMF측정장치로 구성되어 있으며 상세한 설명은 저자의 학위논문 및 전보에 상세히 설명하였다^{19, 20)}. 셀은 식(1)과 같이 샌드위치형으로 배열하였으며, 측정극인 Au+BaCuO₂+CuO는 직경 8mm 두께 2mm이며, 기준극인 순수한 Au+BaO는 직경 8mm 두께 2mm였으며 배열은 Fig.2와 같다. 서로간에 좋은 전기적 접촉을 위하여 각 시편은 다이아몬드 페이스트 및 샌드 페이퍼로 잘 연마한 후 알콜 용액 하에서 초음파 세척을 한 후 400°C 공기중에서 충분히 건조하였다.

Au판(두께=0.5mm)과 Au선은 접점용접으로 연결하였으며, 기준극/전해질/측정극간에 충분히 잘 접촉이 되도록 전극 양쪽에 디스크 형태의 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 넣었으며, 지지체 하부에 있는 스프링에 의해 갈바닉셀은 서로간 긴밀하게 접촉되도록 만들었다. 반응셀의 외부는 직경 35 mm의 석영 유리(Quarz glass)로 되어 있으며 전체적인 셀 배열은 Fig.3과 같다.

실험동안에 2개의 지지체 사이를 통하여 혼합 가스인 Ar:O₂=99.9:0.1을 유량 1cm³/sec로 통과시켰으며, 반응부의 산소압력을 균일하게 유지하기 위해 유출되는 혼합가스는

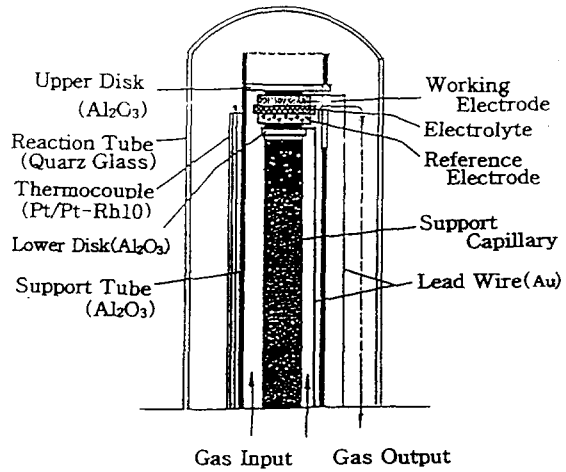


Fig. 3. Cell arrangement for the measurement of formation free energy of BaCuO₂.

오일이 담긴 용기를 통하여 공기중으로 배출하였다. 가열을 위하여 Heraeus(RoK/F7/50)제의 수직로로서, 이 로의 내부직경은 70mm, 가열부는 400mm, 일정한 온도영역은 70mm 내에 1500 K에서 ± 1 를 유지할 수 있는 3단계의 독립된 가열부와 각각의 제어장치를 이용하여 노내 온도구배를 제어할 수 있도록 만들어졌다. 발열체는 Kanthal로서 중앙가열부의 길이는 100 mm이며, 유도전류를 방지하기 위해 Ni관(두께 2mm)을 사용하여 외부에 접지 시켰다. 열전대는 Pt/Pt-Rh10을 사용하였으며 순수한 얼음-물을 사용하여 온도를 보정하였으며, 열 기전력 측정에는 고저항 디지털 multi-meter(Keithley사 Model 195A, München, 내부저항=10¹²Ω)로 측정하였다.

전극 및 전해질 제조

측정극으로 사용된 BaCuO₂+CuO+Au의 제조는, BaCO₃를 열 분해하여 얻은 BaO와 CuO(순도 99.9%, Merck, Darmstadt)를 몰비 1:3으로 Glob-box내에서 정량, 혼합한후 알루미늄 도가니에서 1100 K/4 hr동안 공기중에서 가열한후, 다시 분쇄하여 동일조건에서 재가열 하였다. XRD분석 결과 생성물은 BaCuO₂와 CuO였으며 다른 상(second phase)은 존재하지 않았다. 가열하여 얻은 BaCuO₂와 CuO에 Au분말을 무게비로 1:1되게 정량, 혼합한후, 5x10⁹ N/m²의 압력으로 디스크형(직경=10mm, 두께=2.5mm)으로 성형하여 1120

K/6 hr. 동안 공기중에서 소결하였으며, 소결 후 크기는 약 직경 8mm 두께 2mm였다.

순수한 BaO는 BaCO₃(Merk, Darmstadt)를 진공에서 열분해하여 얻었으며, 이 조건은 Fig.4에서의 BaCO₃/BaO의 상태도에서 구하였다. 이 상태도는 Barin과 Knack의 열역학 자료집에^{17, 18)} 의하여 계산하였다. 열분해시 주의할점은 액상인 중간생성상을 피하여야 한다. 이 액상은 반응 용기로 사용된 Pt과 잘 반응하기 때문이다. Fig.4에서 보는 바와같이 분해는 1300 K 이하의 온도에서 약 1 mbar의 진공하에서 행하였다. 상세한 과정은 Pt-Boat에 BaCO₃를 채운후 한쪽이 막힌 Al₂O₃튜브내에 넣고, 다음 10⁻² mbar 이하의 진공에서 1225 K 까지 가열하였다. 이때 압력 감소가 일어나며, 이는 BaCO₃의 분해를 나타낸다. 2 시간후 다시 초기의 압력으로 상태로 되돌아갔으며, 잔류 CO₂를 제거하기 위하여 1423 K 까지 재가열하여 15분동안 유지시킨후 진공 상태하에서 상온까지 냉각하였다. 그후 이 시플르 H₂O나 CO₂가 없는 Glob-Box내로 이동

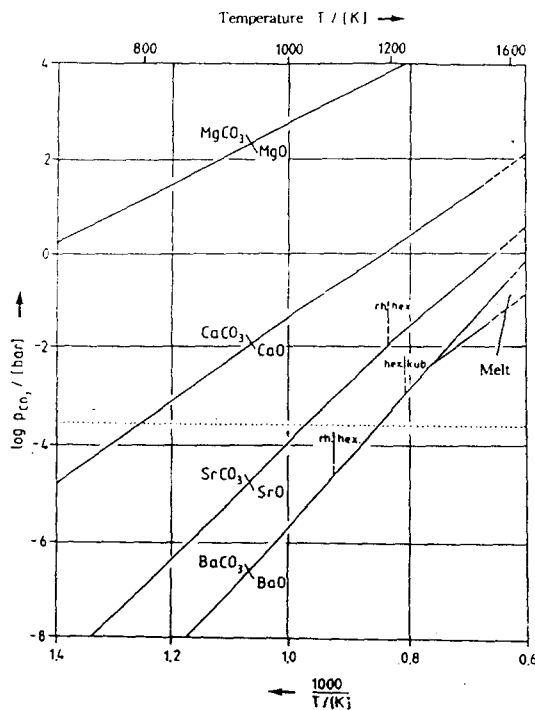


Fig. 4. Stability regions of rare earth alkali oxides and rare earth alkali carbonates as relation of temperature and carbon dioxide partial pressure(calculated from ref. 17, 18).

하여 분쇄한후 데시케이트내에 보관하였다. 표준극 및 측정극에 첨가한 Au분말은 각 전극의 전기전도도를 증가시키기 위한 보조전극의 역할을 한다.

순수한 BaO는 대기중 수분과 쉽게 반응하므로, XRD분석을 위하여 한쪽이 막힌 유리가필레르(직경=0.7mm, 길이=80mm)에 넣고, 봉입한후, Cu-Ka($\lambda=0.15405\text{nm}$)에서 조사하였다. Fig.5에서의 결과는 JCPDS(No. 1-0746)과 일치하였으며, 대기중에서 24시간 방치한 BaO를 XRD분석 결과를 Fig.6에 나타내었으며, 이때에는 Ba(OH)₂·H₂O와 Ba(OH)₂·3H₂O가 생성되었다.

기준극은 BaCO₃를 열분해하여 얻은 BaO를 Glob-Box내에서 분쇄한후, Au분말과 무게비로 1:1되게 정량, 혼합후 이를 5x10⁹ N/m²의 압력하에서 디스크형(직경=10mm, 두께=2.5mm)으로 성형한후, 10⁻¹bar의 진공하에서 620 K/4 hr., 그 후 1350 K/6 hr.동안 소결하였다. 소결된 전극의 크기는 직경 8mm 두께 2m 정도였다.

전해질로 사용된 Ba²⁺- β/β' -Al₂O₃는 소결된 디스크 형태(직경=10mm, 두께=2mm)의 (0.6Na⁺, 0.4K)- β/β' -Al₂O₃를 1150 K/72 hr.

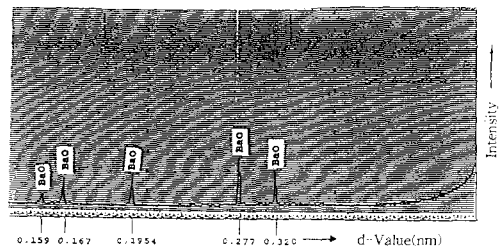


Fig. 5. XRD patterns of pure BaO attained by thermal decomposition under vacuum(the sample was kept in sealed glass tube during the test)

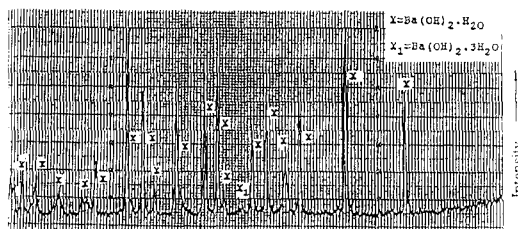


Fig. 6. XRD patterns of BaO which was exposed to room atmosphere for 1 day.

동안, KCl 용융염 하에서 이온교환 하였다. 그 후 850 K/48 hr.동안, 38 mol % BaCl₂+62 mol % Ba(NO₃)₂용융염하에서 이온 교환한후 증류수와 메탄올로 세척하여 620 K/5 hr동안 진공상태에서 가열하였다¹⁹⁾.

실험과정

실험 시작전에 반응공간을 확산펌프로 진공 (10⁻³ Pa)상태로 만든 뒤 건조된 혼합가스를 통과시켰다. 이 혼합가스(Linde AG, Sondergas, Dusseldorf)의 조성비는 Ar:O₂=999:1였으며, 이 때 산소분압은 10⁻³ atm이다. 혼합가스의 건조과정은 Blue gel과 KOH, Blue gel과 CaO, Blue gel과 P₂O₅를 차례로 통과시켰으며, 그후 1기압의 혼합가스를 유량계를 사용하여 1cm³/sec의 유량으로 일정하게 통과시켰다.

실험 초기에 안정한 EMF값은 온도가 일정하게 유지된후 약 40 시간후에 도달하였으며, 이러한 안정한 값은 4시간 이상 지속되므로, 안정한 값에 도달 후 매 2시간마다 온도를 승온 또는 감온하여 온도에 따른 기전력값을 측정하였다. 기전력(EMF) 측정은 디지털 볼트메트(Keithley사 모델 195A/Munchen, 내부저항=10¹² Ω)로 측정 하였다. 전기기전력 측정후 전해질과 전극간에는 어떤 반응도 존재하지 않았다.

4. 실험결과 및 고찰

실험은 980 K에서 1030 K까지 행하였으며, 결과는 Table 1과 Fig. 7에 온도와의 관계로써 나타내었으며 측정의 순서에 따라 1,2... 또는 a, b...로 표시 하였다. 예비 실험결과 위 온도범위 이상의 온도에서는 시간에 따른 안정한 기전력값을 얻을수 없었으며, 그 이하의 온도에서는 전극과의 반응 속도가 아주 느렸다. 산소분압이 10⁻³ atm일시, Fig. 2에서 보는 바와같이 BaO와 CuO의 안정화 범위는 약 770 K에서 1050 K이며 BaCuO₂의 안정화 범위는 알려져 있지 않다. 실험에서의 전극은 동일한 합성, 성형, 및 소결 조건하에서 각기 서로 다른 전극 제조 과정으로 만들어졌다. 각각의 전극으로 두번 측정하여, 온도에 따른 그 측정값을 최소자승법으로 나타내면 다음과 같다.

$$E/\text{mV} = -401.01 + 17.119 \times 10^{-3} T/\text{K} \quad (4)$$

Table 1. Measured EMF(E) of the formation cell(1) as a function of temperature(T). Au (p_{O₂}=10⁻³)/Au+BaCuO₂+CuO//Ba²⁺-β/β-Al₂O₃//BaO+Au/(p_{O₂}=10⁻³)Au,

first study

T/ K	E/ mV	T/ K	E/ mV	T/ K	E/ mV
983	417.8	1002	418.2	991	417.0
1011.5	418.7	1021	418.8	1028	419.5

second study

T/ K	E/ mV	T/ K	E/ mV	T/ K	E/ mV
995	417.0	1016	416.5	998	418.1
1015	418.0	1025	418.5	987	419.5
1008	420.3				

$$E/\text{mV} = -401.01 + 17.119 \times 10^{-3} T/\text{K}$$

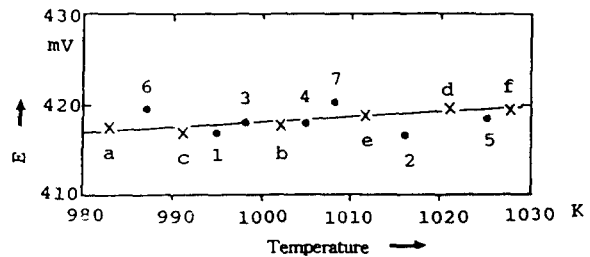


Fig. 7. Electromotive force of galvanic cell(1) as a function of temperature.

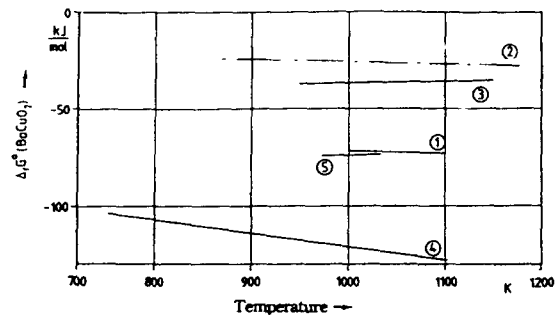


Fig. 8. Comparison of formation free energies of BaCuO₂ as a function of temperature (each no. corresponds to Table 2)

식 (4)를 식 (3)에 대입하면, BaCO₂의 생성 자유에너지를 온도의 함수로 나타낼 수 있고 반응식 및 생성 자유 에너지는 다음과 같다.



$$\Delta G^0/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -77.3 - 3.3 \times 10^{-3} T/\text{K} \quad (5b)$$

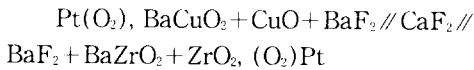
다른 저자들과 본실험 결과를 Fig.8에서 비

Table 2. Measurement methodes and regions of standard formation free energy of BaCuO₂ by various authors.

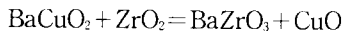
No.	Author	measured region/K	Method (Electrolyte)
1	Skolis et al.	1000-1100	EMF(CaF ₂)
2	Lee and Lee	—	—
3	Fan et al.	950-1150	EMF(CaF ₂)
4	Azad et al.	736-1102	EMF(CaF ₂)
5	this study	982-1024	EMF(Ba ²⁺ -β/β')

교하였으며, Table 2는 현재까지 BaCuO₂상의 생성 자유에너지의 측정방법과 측정온도 범위에 대하여 종합하였다.

위의 실험과 비교를 하기 위하여, 반응셀을 구성하여 BaCuO₂의 생성자유에너지를 측정한 Azad et al.⁶⁾의 방법은 다음과 같다.



따라서 전체 반응은,



위 식에서의 반응에 따른 표준 자유에너지 변화(ΔG°)와, BaCuO₂와 BaZrO₃의 생성 자유에너지($\Delta G^\circ(\text{BaZrO}_3)$), $\Delta G^\circ(\text{BaCuO}_2)$ 와의 관계에 의하여 BaCuO₂의 생성 자유 에너지를 구하였다.

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ(\text{BaZrO}_3) - \Delta G^\circ(\text{BaCuO}_2)$$

Levitskii²¹⁾가 측정한 BaZrO₃의 생성 자유에너지($\Delta G^\circ(\text{BaZrO}_3)$)값으로 부터 BaCuO₂의 생성 자유에너지($\Delta G^\circ(\text{BaCuO}_2)$)를 구하였다. 저자에 의하면 이 셀에서의 전기화학 반응의 평형은 상당히 느릴뿐 아니라, CaF₂ 전해질의 표면이 불투명하게 되었으며 이는 CaF₂표면에 미소한 산소의 용해에 의해 CaO의 침전으

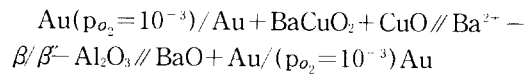
로 생각하였다.

현재까지 측정한 각 저자들의 온도계수에 다른 생성 엔탈피 및 엔트로피 측정 결과를 Table 3에 나타내었다.

BaCuO₂의 생성자유에너지는 각 저자간에 아주 큰 차이를 보이고 있다. 단 Skolis⁴⁾등과의 결과만이 본 실험과는 약간의 차이를 보일 뿐이다. 이는 사용된 전해질의 안정성(특히 CaF₂에서는 수분의 영향), 표준극의 종류 및 전기전도도 증가를 위해 사용된 보조전극의 안정성, 그외 측정극에서 주위 분위기에 다른 BaCuO₂의 비화학양론성, Pt집전체의 사용시는 BaO와의 반응등이 원인이 될 수 있다. 본 실험에서의 BaCuO₂의 생성에 대한 엔트로피값은 3.3 J/K.mol였다. BaCuO₂의 결합구조 및 비화학 양론성에 대한 실제적인 자료의 부족으로 이 엔트로피값에 대한 설명은 불가능한 실정이다. 왜냐하면 위의 갈바닉셀로써 측정할수 있는 온도범위가 한정되어 있으므로, 엔트로피에 대한 더 정확한 값은 칼로리메트에 의한 추가적인 연구가 필요하다.

5. 결 론

양이온전도체인 Ba²⁺ -β/β'-Al₂O₃를 전해질로 사용하여 다음과 같은 갈바닉 셀을 구성하였다.



이 갈바닉 셀에 의하여 얻은 기전력값과 온도와의 관계는 다음과 같다.

$$E/\text{mV} = -401.01 + 7.119 \times 10^{-3} T/\text{K}$$

위의 식을 이용하여 임의의 반응인 BaO + CuO = BaCuO₂에서 BaCuO₂의 생성자유에너지를 계산하면,

Table 3. Standard Formation Free Enthalpies, Entropies, and Measurement Regions of BaCuO₂ by Various Autors.

$\frac{\Delta H^\circ}{\text{kJ/mol}}$	$\frac{\Delta S^\circ}{\text{J/K.mol}}$	$\frac{\Delta T}{\text{K}}$	Reference (No.)
-53.80	17.90	1000-1100	Skolis et al. (4)
-17.62	10.43	—	Lee and Lee (7)
-43.90	-7.30	950-1150	Fan et al. (5)
-63.40	52.50	736-1102	Azad et al. (6)
-77.30	-3.30	982-1024	this study (19)

$\Delta G^0/kJ.mol^{-1} = -77.3 - 3.3 \times 10^{-3} T/K$ 이다.

$Ba^{2+} - \beta/\beta^- Al_2O_3$ 전해질을 이용한 전기기전력 측정은 다른 고체전해질에 비해 아주 저온에서부터 안정한 기전력을 얻었을 뿐만 아니라, 이 실험의 측정 범위 이상인 고온에서는 안정한 기전력 값을 얻을 수 없었다. 이는 추정컨데 $BaCuO_2$ 의 비화학 양론성에 기인한 것으로 보인다.

감사의 글

본 논문은 독일 RWTH Aachen, Inst. f. Gesteinshuttenkunde, Abt. Thermochemie에서 수행된 저자의 박사학위 논문의 일부이며, 위 논문이 이루어 질 수 있도록 열심히 지도해주신 Muller 교수님께 감사드립니다. 1995. 5월 한국 재료학회 춘계 학술대회에서 발표한 내용을 알려 드립니다.

참 고 문 헌

1. K.L. Komarek, Z. Metallkde. Bd. 64, 325 (1973).
2. 김수권, 요업학회, 32(9), (1995)
3. J.G. Bednorz and K.A. Muller, Z. Phys., B64, 189 (1986).
4. J.J. Skolis, S.V. Kiydenko, M.L. Kovba, S. F. Pashin, Proc. 12th All-Union Conf. Chemical Thermodynamics(Gorky); 1, pp. 18 (from Pure & Appl. Chem., 63, 1341 (1988)).
5. Z. Fan, C. Ji, Z. Zhao, J. Less-Common Metals, 161 49 (1990)
6. A.M. Azad, O.M. Sreedharan, K.T. Jacob, J. Mat. Sci., 26, 3374 (1991)
7. B.J. Lee, D.N. Lee, J. Amer. Ceram. Soc., 74, 78 (1991).
8. T.Z. Komm, Y.D. Tretyakov, and A.R. Kaul, Russ. J. Phy. Chem.,(english), 50, 1267 (1976)
9. G. Rog, S. Kozinski and A.K. Rog, Electrochimica Acta, 26, 1819 (1981)
10. G. Rog and A.K. Rog, Electrochimica Acta, 30, 335 (1985)
11. J.A. Little and D.J. Fray, Trans. IMM, 88, C229 (1979)
12. H. Fischbach, Z. Metallkde, 71, 448 (1980)
13. A. Petric and A.D. Pelton, J. Electrochem. Soc., 135, 2754 (1988)
14. G. Rog, A. K. Rog, K. Zakula, and W. Pycior, J. Chem. Thermodynamics, 23, 547 (1991)
15. R.S. Roth, K.L. Davis, J.R. Dennis, Advanced Ceramic Materials, Vol. 2, No. 3B, Special Issue, Ceramic Superconductors, pp. 303-312 (1987)
16. W. Zhang, K. Osamura, S. Ochiai, J. Amer. Ceram. Soc., 73, 1958 (1990)
17. I. Barin and O. Knacke: "Thermochemical Properties of Inorganic Substances", Springer, Berlin, Heidelberg, New York; Stahleisen, Düsseldorf (1973)
18. I. Barin and O. Knacke, O. Kubaschewski, "Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Supplement", Springer, Berlin, Heidelberg, New York; Stahleisen, Düsseldorf (1977)
19. S.K. Kim, Dissertation RWTH Aachen (1993)
20. S.K. Kim, F. Muller, 한국 부식학회지, 24 (1), 60 (1995)
21. V.A. Levitskii, J. Solid State Chem, 25, 9 (1978)