

碳酸钴分解的热力学平衡分析和试验研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2019.05.002

文平 欧阳臻 胡宇杰
夏志美 肖利 叶龙刚

湖南工业大学
冶金与材料工程学院
湖南 株洲 412007

摘要: 为查清碳酸钴的热分解行为和性状遗传特性, 对 Co—C—O 体系的稳定区和碳酸钴在不同气氛下的分解平衡进行了研究。通过热力学分析得到, 在无氧状态下 CoCO_3 主要分解为 CoO , 分解反应是在温度高于 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时进行; 在有氧状态下 CoCO_3 极易发生氧化并分解生成 Co_3O_4 , 在含氧体积分数为 1% 的氧气—氮气混合气氛中温度为 $930\text{ }^\circ\text{C}$ 时 Co_3O_4 开始分解为 CoO 和 O_2 , 且分解温度随着系统中氧浓度的增加而降低。 CoCO_3 的热分解试验证实了热力学分析结论, 同时表明 CoCO_3 的热分解产物具有一定的性状遗传性, Co_3O_4 的形态依赖于 CoCO_3 的原始形态, 分解温度的升高会导致产物结块收缩, 使 CoO 颗粒增大。

关键词: 碳酸钴; 氧分压; 反应平衡; 四氧化三钴; 氧化亚钴

中图分类号: TF803

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2019)05-0009-07

引文格式: 文平, 欧阳臻, 胡宇杰, 等. 碳酸钴分解的热力学平衡分析和试验研究 [J]. 包装学报, 2019, 11(5): 9-15.

1 研究背景

钴被广泛应用于硬质合金^[1-2]、高温合金^[3-4]、电池工业^[5]、颜料^[6]、催化剂^[7]等领域, 其主要分布在刚果、赞比亚等非洲地区, 非洲钴储量占全球钴储量的一半以上。在钴的应用产品中, 钴粉作为硬质合金生产的重要原料, 向着超细、近球形、高纯的方向发展^[8-9]。钴粉在硬质合金中作为黏结相可黏结硬质相 WC, 钴粉的细化有利于提高 WC 和钴的混合均匀性、降低烧结温度、抑制 WC 晶粒长大, 从而改善硬质合金材料的性能。因此制备符合硬质合金要求的超细钴粉成为提升硬质合金整体性能的必然途径, 但目前尚无法经济高效、连续稳定地生产超细钴粉^[10]。我国超细硬质合金企业存在低端产品多、

利润低等问题。为实现简单易行、高效经济地生产性能优异的钴粉, 学者和研究人员对超细钴粉的制备进行了大量研究。

目前, 制备钴粉的主要方法有还原法(包括固相还原法、液相还原法, 气相还原法)、热离解法、多元醇法、电解法、高压氢还原法、微乳液法、联氨法、高压水雾法。固相还原法为国内外大多生产厂家采用, 以氧化钴、草酸钴或碳酸钴为原料, 采用氢气还原法生产微米级钴粉^[11], 具有投资少、工艺成熟、生产稳定的优点, 但对超细钴粉的稳定生产尚未形成规模。气相还原法同样可以制备粒度细、分布均匀、呈球形的钴粉, 但因还原不完全, 产品纯度会受到影响。热离解法是在负压、无氢环境下直接热离解草酸钴^[12], 可产出粒度均匀的钴粉, 此法的工艺较稳定、生产成

收稿日期: 2019-07-10

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(2018JJ4008)

作者简介: 文平(1988-), 女, 湖南益阳人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为有色金属提取冶金,

E-mail: 274139807@qq.com

通信作者: 叶龙刚(1986-), 男, 安徽六安人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要研究方向为有色金属材料冶金,

E-mail: yelonggang@sina.cn

本较低,但难于制备粒度为 $1\ \mu\text{m}$ 的超细钴粉。多元醇法^[13-14]是在含醇溶液中生产高纯细钴粉的液相还原工艺,该法具有过程简单、产品粒度可控制、球形化好等优点,但在多元醇属性、增长调节剂的使用、成本控制等方面还有待进一步改善。电解法^[15]主要生产枝状钴粉,用于磁性材料制备,但其制备过程难于控制。高压氢还原法^[16]、微乳液法^[17]、联氨法^[18]、高压水雾法^[19]生产的钴粉均具有纯度高、粒度细、分布均匀、呈球形等优点,符合超细硬质合金生产的要求,但此方法存在生产设备昂贵、基建投资大、操作控制复杂等缺点。因此,如何快速、高效、廉价地生产高质量的超细钴粉是当前硬质合金生产的技术难点^[20]。

对 CoCO_3 采用氢气还原法更符合现行钴粉制备工艺的要求。该方法是在氢气气氛中将 CoCO_3 粉末分解还原,一步得到金属钴粉。但目前 CoCO_3 的热分解过程是否有中间物相形成、中间物相形成的条件以及中间物相对最终产物的形态遗传和粒度是否会有影响尚不清楚。针对上述问题,本文对 CoCO_3 的热分解行为进行了研究,首先开展了 CoCO_3 在不同温度和气氛下分解的热力学平衡分析,其后对分解产物进行 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 和扫描电子显微镜 (scanning electron microscope,

SEM) 表征,以查清分解历程,进而指导还原过程。

2 体系热力学分析

2.1 优势区图

通过 Factsage 软件绘制了 $\text{Co}-\text{C}-\text{O}$ 体系在不同温度下的稳定区,如图 1 所示。从图 1 可以看出,在 $200\ ^\circ\text{C}$ 时,氧分压 (P_{O_2}) 和二氧化碳分压 (P_{CO_2}) 在 $10^{-5}\sim 10^{10}\ \text{atm}$ 之间,体系中无 CoO 相, CoCO_3 与 Co_3O_4 相共存,且 Co_3O_4 稳定区较大,因此控制合适的条件可使 CoCO_3 低温分解为 Co_3O_4 ; 从 $200\ ^\circ\text{C}$ 升到 $500\ ^\circ\text{C}$ 时,出现了 CoO 的峰,且随着温度升高,其稳定区逐渐增大;至 $700\ ^\circ\text{C}$ 时,出现 Co 的稳定区,且 Co_3O_4 、 CoO 、 Co 的稳定区依次相连,可见适当地控制温度、氧分压和二氧化碳分压能使 CoCO_3 分解出 3 种产物即 Co_3O_4 、 CoO 、 Co ,但不能直接分解出金属钴;温度进一步升高到 $1000\ ^\circ\text{C}$ 时, CoO 和 Co 的稳定区右移,且 Co 的稳定区明显增大, P_{O_2} 分别达到 $10^{0.9}$ 、 $10^{-12.1}\ \text{atm}$,可见高温下 Co_3O_4 不稳定,逐渐向 CoO 转变,这说明高温有利于 Co_3O_4 分解出 CoO 。从 CoO 的稳定区可以看出,当温度达到 $1000\ ^\circ\text{C}$ 时,即使在常压空气气氛中, CoCO_3 的热分解最终产物也为 CoO 。

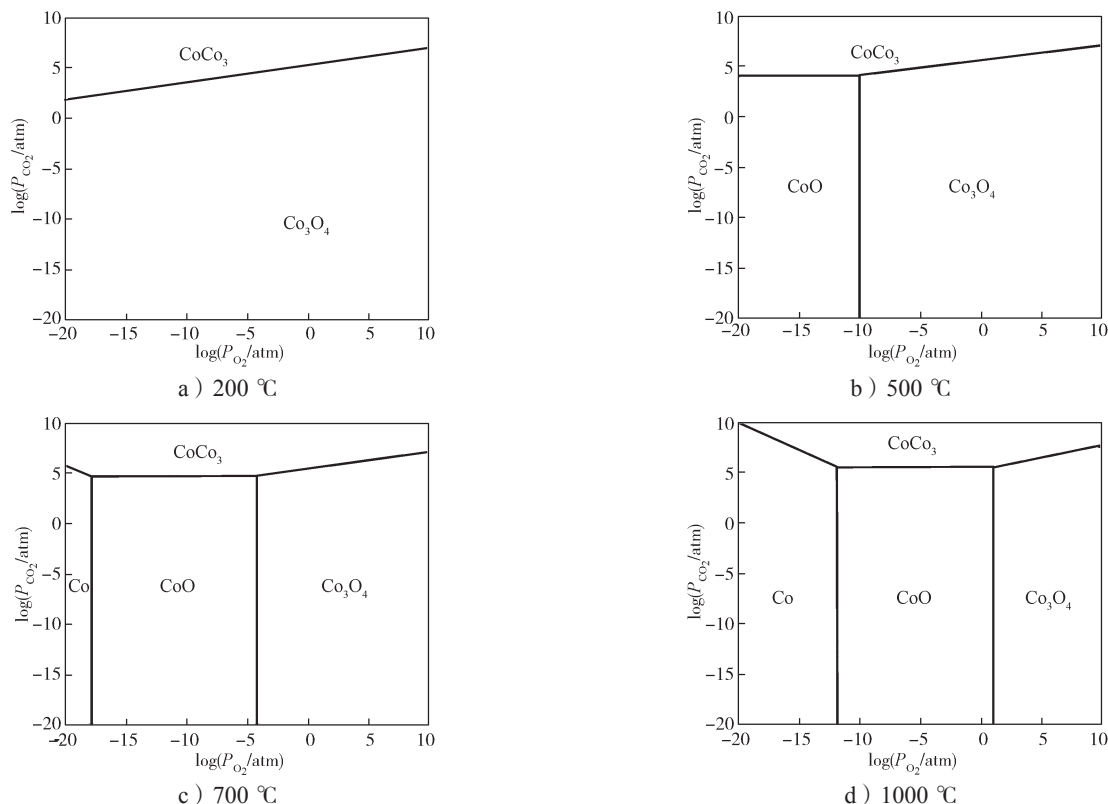
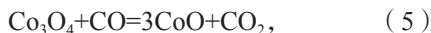
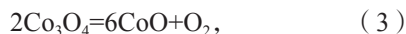
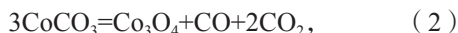
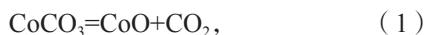


图 1 不同温度下的 $\text{Co}-\text{C}-\text{O}$ 稳定区图

Fig. 1 The predominance area diagrams of $\text{Co}-\text{C}-\text{O}$ at different temperatures

2.2 化学反应的吉布斯自由能变计算

根据 2.1 节中 Co—C—O 体系的稳定区图, 该体系中可能存在的物相有 CoCO_3 、 CoO 、 Co_3O_4 、 Co 、 CO 和 CO_2 , 因此推测在 CoCO_3 的热分解过程中的主要反应可能有:



为具体考察以上各反应进行的难易程度, 对各反应的吉布斯自由能变 (ΔG^θ) 与温度 (T) 的关系进行了计算 (见图 2)。所有物质均为标准状态。

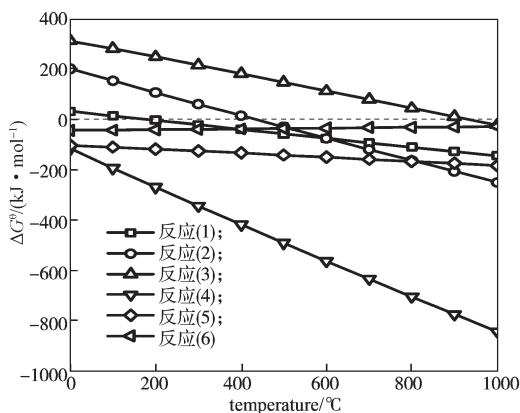


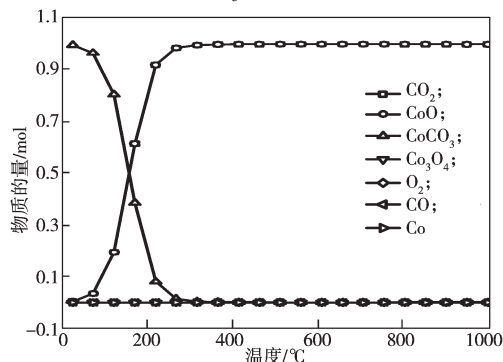
图 2 反应 (1) ~ (7) 的 ΔG^θ 与 T 关系图

Fig. 2 The relationships between ΔG^θ and T of reaction (1) ~ (7)

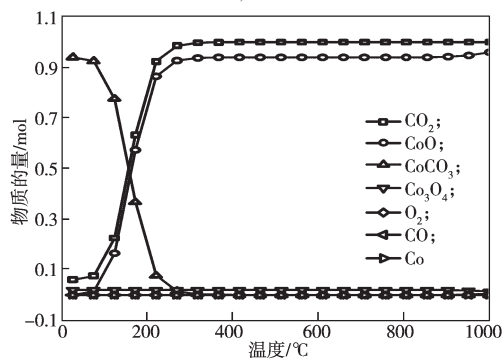
由图 2 可以看出, 在温度 0~1000 °C 范围内, 反应 (4) ~ (6) 的 ΔG^θ 始终为负值, 这说明反应很容易进行, 尤其是反应 (4), CoCO_3 在空气中极易分解出 Co_3O_4 , 但反应 (5) 和 (6) 需要 CO 的参与, 而 CO 只有通过反应 (2) 才能产生, 反应 (2) 的 ΔG^θ 在 425 °C 后才会变为负值, 反应 (1) 的 ΔG^θ 在 223 °C 后变为负值, 因此 CoCO_3 分解出 CoO 的趋势更大; 反应 (3) 的 ΔG^θ 在 930 °C 左右变为负值, Co_3O_4 开始分解成 CoO ; 进一步比较反应 (1) 和 (2) 的 ΔG^θ 可知, 600 °C 之前, 反应 (1) 的 ΔG^θ 比反应 (2) 的更负, 600 °C 之后, 反应 (2) 的 ΔG^θ 比反应 (1) 的更负, 可见 CoCO_3 的分解可能有两条途径。结合 Co_3O_4 的分解趋势可知, CoCO_3 在低温分解时产物为 CoO , 在高温分解 (600~920 °C) 时产物为 Co_3O_4 , 930 °C 之后则生成更为稳定的 CoO 。

2.3 CoCO_3 还原平衡模拟

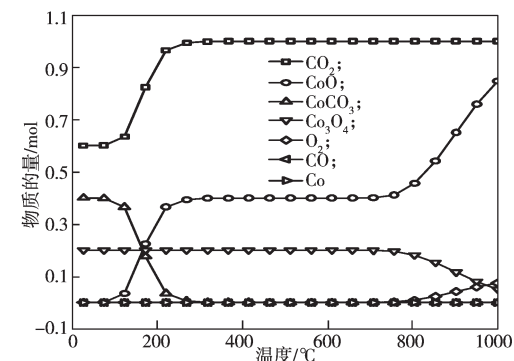
为直观反映气相组成对还原过程平衡的影响, 采用 HSC 6.0 软件模拟不同氧分压对还原平衡的影响 (见图 3)。设定 CoCO_3 的物质的量为 1 mol。



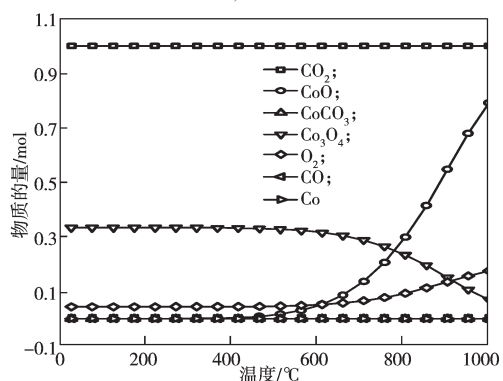
a) 0%



b) 1%



c) 10%



d) 21%

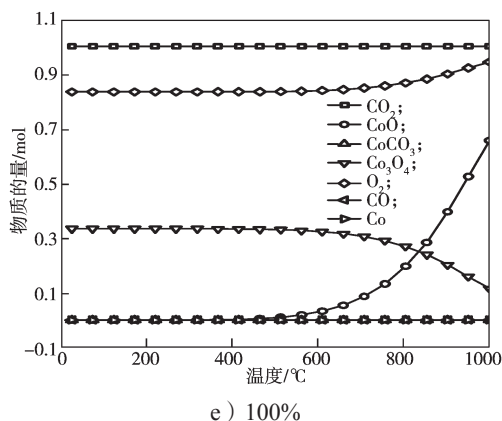


图3 不同氧分压下 CoCO_3 的分解平衡模拟

Fig. 3 Equilibrium simulation of thermal decomposition of CoCO_3 with different oxygen contents

1) 从图 3a 可以看出, 无氧条件下, 随着温度的升高, CoO 和 CO_2 的含量急剧增加 (两条曲线重合), 300 °C 时达到了最大值 1 mol, 相应的 CoCO_3 的物质则逐渐减少, 最后, 固相分解产物只有 CoO 和 CO_2 。可见无氧条件下, CoCO_3 的热分解按反应 (1) 发生, 生成 CoO 和 CO_2 。

2) 从图 3b 可以看出, 在含氧气体积分数为 1% 的氧气-氮气混合气氛中, CoCO_3 的热分解首先会产生少量的 Co_3O_4 , 随后受氧含量较低的影响, 生成分解产物 CoO , 当温度升至 900 °C 时, 固相分解产物的组成为 0.02 mol Co_3O_4 、0.94 mol CoO 、1.00 mol CO_2 , 当温度升至 930 °C 时, CoO 的物质开始增加, Co_3O_4 的物质减少, 这是发生反应 (3) 的结果。可见高温下 Co_3O_4 不稳定, 会分解。

3) 从图 3c 可以看出, 在含氧气体积分数为 10% 的氧气-氮气混合气氛中, 300 °C 时达到短暂平衡, 固相分解产物的组成为 0.4 mol CoO 、1.0 mol CO_2 、0.2 mol Co_3O_4 , 此时 CoCO_3 已完全分解; 当温度升高至 700 °C 时, CoO 和 O_2 的物质开始增加, Co_3O_4 的物质减少, 即按反应 (3) 发生了 Co_3O_4 的分解; 到 1000 °C 时, 固相分解产物的组成为 0.85 mol CoO 、1.0 mol CO_2 、0.05 mol Co_3O_4 、0.075 mol O_2 , 可见 Co_3O_4 仍未完全分解。

4) 从图 3d 可以看出, 在空气气氛中, 即氧气的体积分数为 21%, 反应一开始即生成 0.33 mol Co_3O_4 , 而 CoO 直到 400 °C 时才开始生成, 生成温度较低氧时高, 最终, 固相分解产物的组成为 0.79 mol CoO 、1.00 mol CO_2 、0.07 mol Co_3O_4 、0.18 mol O_2 。

5) 从图 3e 可以看出, 纯氧条件下, CoCO_3 的

热分解一开始即分解生成了 0.33 mol Co_3O_4 , 无 CoO 生成, 至 600 °C 时, Co_3O_4 开始分解, 最终, 固相分解产物的组成为 0.66 mol CoO 、1.00 mol CO_2 、0.11 mol Co_3O_4 、0.94 mol O_2 。

综上所述, 在所有的过程中均无金属 Co 、 CO 生成, 因为反应从室温开始升温, 到 300 °C 时 CoCO_3 已按反应 (1) 完全反应, 不存在与反应 (2) 的竞争问题。惰性气体条件下, CoCO_3 能直接生成 CoO ; 有氧条件下, CoCO_3 先发生氧化分解, 生成 Co_3O_4 , 而反应进行的程度取决于氧含量, 在含适量氧的气氛中 CoCO_3 会全部分解成 Co_3O_4 ; 当温度升高至一定程度后, Co_3O_4 开始分解为 CoO , 此分解反应较为缓慢, 且分解温度与气氛中氧含量有关。可见, 通过 CoCO_3 的热分解得到单一的 Co_3O_4 或 CoO 产品, 温度和氧含量的控制较为重要。

3 CoCO_3 的热分解试验

为验证通过热力学分析得到的 CoCO_3 热分解过程的准确性, 开展了 CoCO_3 热分解的验证试验。将 CoCO_3 置于管式炉中, 分别在空气和高纯氩气 (氧含量小于 1×10^{-6}) 气氛中不同温度下反应 1 h, 反应结束后分解产物直接装入乙醇溶液中进行快速冷却, 过滤、自然凉干后进行 XRD 物相分析 (见图 4), 并对分解产物进行 SEM 表征 (见图 5)。

从图 4 可以看出: 在空气中分解温度为 400 °C 时, CoCO_3 分解的产物全部为 Co_3O_4 , 当温度升高到 900 °C 时, 产物为 Co_3O_4 与 CoO 的混合物, 这说明高温下 Co_3O_4 不稳定, 易分解为 CoO , 但分解反应进行较为缓慢, 这与图 3d 的分析结果一致; 高纯氩气中温度为 400 °C 和 900 °C 时, 产物均为 CoO , 纯度高, 无 Co_3O_4 杂峰, 这与图 3a 的分析结果一致, 且随着温度的升高, 产物峰强变高, 这说明结晶进一步增加。

从图 5 可以看出, CoCO_3 的粒度较细、均匀, 颗粒疏松, 平均粒径约为 1 μm ; 空气和氩气中分解温度为 400 °C 时, 产物与 CoCO_3 的粒度和形貌较为接近, 有着类球形的外貌, 在氩气气氛中产物的粒度更为均匀, 球形度更好, 可知此时 CoCO_3 分解产物的形貌遗传性更好, 而在空气中产物的粒度分布均匀性较差, 且有大颗粒出现; 在空气中升温到 900 °C 时, 产物与 400 °C 时 Co_3O_4 的形貌和粒度不一样, 颗粒明显增大, 变为近方状, 且相互联结、更为紧密, 平均粒度为 2 μm , 其原因是 Co_3O_4 的熔点为 895 °C,

因而在此分解过程中 Co_3O_4 会熔化, 导致其相互联结长大, 颗粒变为近方状。

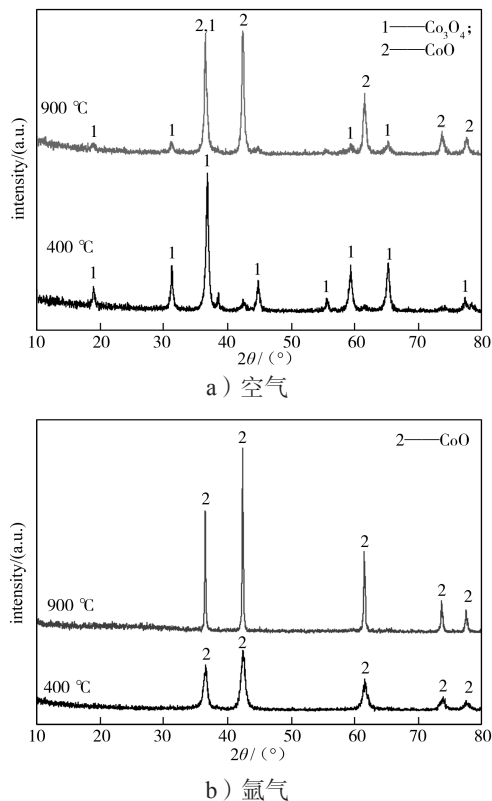
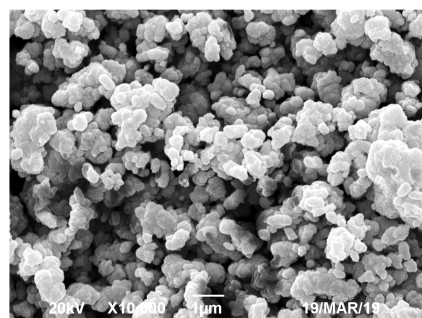
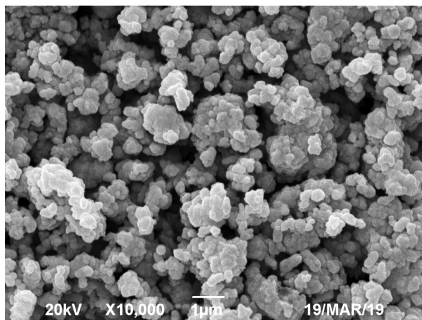


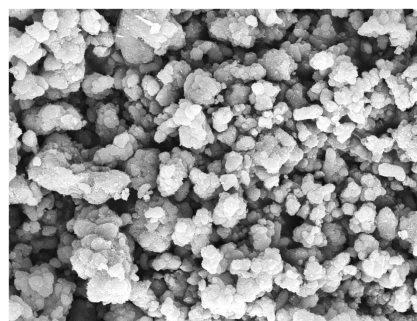
图 4 CoCO_3 在不同分解温度下产物的 XRD 图
Fig. 4 XRD patterns of decomposition products of CoCO_3 at different temperatures and atmosphere



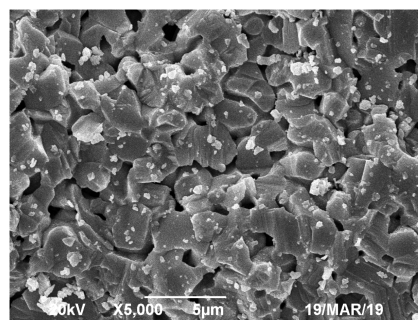
a) CoCO_3



b) 氩气中 400 °C



c) 空气中 400 °C



d) 空气中 900 °C

图 5 CoCO_3 在不同分解温度下产物的 SEM 图
Fig. 5 The SEM images of products decomposed at different temperatures and atmosphere

4 结论

本课题组对 CoCO_3 的热分解过程进行了热力学分析和试验验证研究, 得出如下结论:

1) 从 $\text{Co}-\text{C}-\text{O}$ 体系的稳定区图可知, CoCO_3 与 Co 、 CoO 、 Co_3O_4 相连, 因而适时控制条件可得到 3 种产物; 随着温度升高, Co_3O_4 向 CoO 转变的氧分压升高; 在无氧状态下 CoCO_3 主要分解为 CoO , 此反应是在温度高于 200 °C 时发生; 有氧状态下 CoCO_3 极易发生氧化分解, 生成 Co_3O_4 , 而 Co_3O_4 易分解为 CoO 和 O_2 , 且分解温度随氧浓度的增加而降低, 在含氧体积分数为 1%、10% 和纯氧中的分解温度分别为 930、700、600 °C。

2) 在氩气气氛中 CoCO_3 的分解产物全部为 CoO , 而在空气中温度为 400 °C 和 900 °C 时, 分解产物以 Co_3O_4 和 CoO 为主; 在热分解过程中产物有一定的性状遗传性, Co_3O_4 的形态依赖于 CoCO_3 的形态; 分解温度的升高导致分解产物结块收缩, CoO 颗粒增大。

参考文献:

[1] LIU K, WANG Z H, YIN Z B, et al. Effect of Co

- Content on Microstructure and Mechanical Properties of Ultrafine Grained WC-Co Cemented Carbide Sintered by Spark Plasma Sintering[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(15): 18711–18718.
- [2] HE M, WANG J Y, HE R G, et al. Effect of Cobalt Content on the Microstructure and Mechanical Properties of Coarse Grained WC-Co Cemented Carbides Fabricated from Chemically Coated Composite Powder[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 766: 556–563.
 - [3] IMANI M, ENAYATI M H, BASAK A K. A Novel Approach for Mechanical Alloying Amorphisation in Magnetic Fe-Co Alloy System[J]. *Materials Research Express*, 2019, 6(7): 076575.
 - [4] WANG H, XU J B, NIE Z, et al. Preparation and Properties of Co-Cr Alloy Denture by Selective Laser Melting[J]. *Materials Research Express*, 2018, 6(2): 026552.
 - [5] LIU P C, XIAO L, TANG Y W, et al. Resynthesis and Electrochemical Performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ from Spent Cathode Material of Lithium-Ion Batteries[J]. *Vacuum*, 2018, 156: 317–324.
 - [6] SUN B L, TAN H Y, LIU S X, et al. Novel Cobalt Catalysts Supported on Metal-Organic Frameworks MIL-53(AI) for the Fischer-Tropsch Synthesis[J]. *Energy Technology*, 2019, 7(4): 1800802.
 - [7] LI X W, LIU X T, LIN C Y, et al. Cobalt Ferrite Nanoparticles Supported on Drinking Water Treatment Residuals: An Efficient Magnetic Heterogeneous Catalyst to Activate Peroxymonosulfate for the Degradation of Atrazine[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 367: 208–218.
 - [8] 谭兴龙, 易茂中, 罗崇玲. 球形钴粉的制备及其在超细晶粒硬质合金中的应用 [J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(2): 209–214.
TAN Xinglong, YI Maozhong, LUO Chongling. Preparation of Spherical Cobalt Powder and Its Application in Ultra-Fine Cemented Carbides[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(2): 209–214.
 - [9] 任 娇, 何 刚, 金永中, 等. 液相还原法制备纳米钴粉试验研究 [J]. *湿法冶金*, 2018, 37(1): 55–59.
REN Jiao, HE Gang, JIN Yongzhong, et al. Preparation of Nanometer Cobalt Powder by Liquid Phase Reduction Method[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2018, 37(1): 55–59.
 - [10] 蒙海宁, 赵芳霞, 张振忠. 纳米钴粉的制备及其在乙醇中的分散性能 [J]. *中南大学学报 (自然科学版)*, 2012, 43(8): 2986–2992.
MENG Haining, ZHAO Fangxia, ZHANG Zhenzhong. Preparation of Cobalt Nanoparticles and Dispersion Properties in Alcohol[J]. *Journal of Central South University(Science and Technology)*, 2012, 43(8): 2986–2992.
 - [11] LIU W B, SONG X Y, ZHANG J X, et al. A Novel Route to Prepare Ultrafine-Grained WC-Co Cemented Carbides[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 458(1/2): 366–371.
 - [12] MAJUMDAR S, SHARMA I G, BIDAYE A C, et al. A Study on Isothermal Kinetics of Thermal Decomposition of Cobalt Oxalate to Cobalt[J]. *Thermochimica Acta*, 2008, 473(1/2): 45–49.
 - [13] ZHU Y C, YANG Q, ZHENG H G, et al. Flower-Like Cobalt Nanocrystals by a Complex Precursor Reaction Route[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 91(2/3): 293–297.
 - [14] 李军强. 多元醇制备超细钴粉及表面改性 [D]. 兰州: 兰州理工大学, 2005.
LI Junqiang. Preparation and Exterior Improvement of Ultrafine Cobalt Powder by Polyols Reduction[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2005.
 - [15] 夏志美. 电化学方法制备 Co_3O_4 超细粉体 [D]. 长沙: 中南大学, 2005.
XIA Zhimei. Preparation of Co_3O_4 Ultrafine Powders by Electrochemical Method[D]. Changsha: Central South University, 2005.
 - [16] 东建中. 纯钴粉的高压水喷雾法制取工艺 [J]. *硬质合金*, 1993, 10(2): 79–81.
DONG Jianzhong. Production of Pure Cobalt Powder by High Pressure Water Spray Process[J]. *Cemented Carbide*, 1993, 10(2): 79–81.
 - [17] KWON D, HONG S, KIM B. Synthesis of Ultrafine TaC–5wt.% Co Composite Powders by the Spray-Carbothermal Process[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 93(1): 1–5.
 - [18] 刘志宏. 镍钴草酸盐制备中的形貌和粒度控制 [D]. 长沙: 中南大学, 2007.
LIU Zhihong. Morphology and Particle Size Control of Ni-Co Oxalate Preparation[D]. Changsha: Central South University, 2007.
 - [19] 徐 斌, 王成均, 吕小刚. 钴粉生产技术研究进展 [J]. *粉末冶金技术*, 2010, 28(3): 224–229.
XU Bin, WANG Chengjun, LÜ Xiaogang. Research Advance for Cobalt Powder Production Technology[J]. *Powder Metallurgy Technology*, 2010, 28(3): 224–229.
 - [20] 肖欢欢, 付志强, 陈光艳, 等. 超细磁性钴粉的制备

及磁性能 [J]. 无机化学学报, 2016, 32(5): 806-810.
XIAO Huanhuan, FU Zhiqiang, CHEN Guangyan, et
al. Synthesis and Magnetic Property of Ultrafine Cobalt
Powder[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry,

2016, 32(5): 806-810.

(责任编辑: 邓 彬)

Thermodynamic Equilibrium and Experimental Study on Thermal Decomposition of Cobalt Carbonate

WEN Ping, OUYANG Zhen, HU Yujie, XIA Zhimei, XIAO Li, YE Longgang

(College of Metallurgy and Material Engineering, Hunan University of Technology, ZhuZhou Hunan 412007, China)

Abstract: In order to investigate the thermal decomposition behaviors of cobalt carbonate and character inheritance of products, the predominance area diagrams of Co—C—O and the decomposition balances of cobalt carbonate in different atmospheres were studied. It was concluded that CoCO_3 was mainly decomposed into CoO in the oxygen-free atmosphere and above 200 °C. In the oxygen atmosphere, the oxidation decomposition reaction of CoCO_3 was very easy to occur to generate Co_3O_4 , while it would decompose into CoO and O_2 at a temperature higher than 930 °C, and the decomposition temperature decreased with the increasing of oxygen partial pressure. The thermodynamic analysis conclusion was confirmed by the verification tests, and there was a character hereditary of the decomposed products in the thermal decomposition process. The shape of Co_3O_4 depended on that of CoCO_3 . The increase of decomposition temperature led to the agglomeration and contraction of decomposition products and the particle size increasing of CoO.

Keywords: cobalt carbonate; oxygen partial pressure; reaction equilibrium; Co_3O_4 ; CoO