

## NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系 固體反應機構에 대하여

文 世 基

(접수 1974. 1. 7)

漢陽大學校 工科大学 化學工學科

## Solid Phase Reaction Mechanism in NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System

Sae Ki Moon

Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ., Seoul, Korea

### Abstract

The reaction rate constant in the spinel formation reaction from nickel oxide and alumina polycrystalline was measured at temperatures ranging from 1050 to 1300°C in air.

Comparison of experimental and theoretical values of the rate constants showed that the diffusion process of aluminium ions through the spinel layer was rate controlling.

### I. 緒 論

固體反應에 대한 速度論的 研究에 있어서 最初 Jander<sup>1)</sup>가 擴散律速을 假定했던 Model로부터 現在에 이르기까지 擴散律速을 基礎로한 수많은 反應速度式이 提案되어 있고<sup>2~5)</sup> 이와다른 특이한 Model로써는 核成長을 律速으로 假定한 Avrami<sup>7,8)</sup>, Erofe'ev<sup>9)</sup>式 및 一般的인 反應次數의 개념을 도입한 反應速度式<sup>6)</sup> 등이 있다. 대개의 경우 擴散律速 Model은 固·固系反應에 또 核成長律速 Model은 氣固系反應, 또는 固體의 固體와 氣體로의 分解反應에 比較적 적용됨을 알 수 있다. 특히 固·固系 反應에 미치는 영향을 생각하면 volume-, grain boundary-, surface- 擴散<sup>10)</sup>, sintering<sup>11~13)</sup>, 및 topochemical<sup>14)</sup> 특성등 계현상이 있다. 따라서 주어진 固·固系反應에 대하여 速度式을 정확히 얻기란 대단히 어려운 일이라고 본다.

本研究에서는 擴散律速 Model을 基礎로 NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

系 反應에 대해서 Al<sup>3+</sup> ion이 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel 층을 擴散해 나가는 것이 律速이라 假定하여 文獻上的 資料를 利用하여 反應速度定數를 구하여 實驗値와 比較檢討하였다.

### II. 實驗方法

使用한 試料인 NiO는 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(GR)를 1300°C에서 熱分解시켜 얻었으며 平均粒徑은 0.2μ 정도였으며 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(>99.99%)를 1300°C에서 24시간 정도 가열하여 완전히 α-형으로 만들었으며 平均粒徑은 약 0.3μ 이었다.

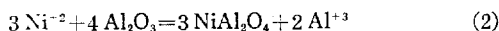
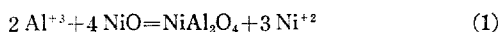
이 두 試料를 等물로 섞어 agate mortar에서 充分히 混合시킨후 현미경으로 平均粒徑을 측정했다. 이 混合 試料를 약 500mg 식 평량하여 25/cm<sup>2</sup> 도 壓縮성형하여 tablet 형으로 만든 다음 Pt 도가니에 넣어 SiC 전기로를 使用하여 空氣中, 1050~1300°C(±5°C) 온도범위내에서 反應시켰다. 反應시킨 試料를 conc HNO<sub>3</sub>로 녹여

未反應의 NiO를 chelatometric 적정법에 의해 정량했다. MX를 指示藥으로 사용했고 EDTA로 적정했다.

### III. 實驗結果 및 考察

#### III-1. 理論

NiO와  $Al_2O_3$ 의 spinel 生成反應이



이나  $Al^{+3}$  ion의 확산을 율속이라 가정할 때 Schmalzried<sup>15)</sup>에 의하면

$$J = -\frac{32}{9x} Z_{Al^{+3}} C_{Al^{+3}} \int \frac{a'_{Al_2O_3}}{a''_{Al_2O_3}} D_{Al^{+3}} d \ln a_{Al_2O_3} \quad (3)$$

로 표시된다.

한편 Jander<sup>1)</sup>式에 의하면

$$x^2 = (b-a)^2 = k'\theta \quad (4)$$

$$\alpha = 1 - \left(\frac{a}{b}\right)^3 \quad (5)$$

이고 (4), (5)式에서

$$[1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}}]^2 = \frac{k'}{b^2} \theta = k\theta \quad (6)$$

을 얻는다. (4)式에서

$$\frac{dx}{d\theta} = \frac{k'}{2x} \quad (7)$$

이고

$$\frac{dx}{d\theta} = JV \quad (8)$$

이다. (3), (7), (8)式에서

$$k' = \frac{64}{9} Z_{Al^{+3}} C_{Al^{+3}} V \int \frac{a'_{Al_2O_3}}{a''_{Al_2O_3}} D_{Al^{+3}} d \ln a_{Al_2O_3} \quad (9)$$

을 얻는다. 또  $NiAl_2O_4$  내에서  $Al^{+3}$  ion의 擴散係數를<sup>16), 17)</sup>

$$D_{Al^{+3}} = D_{Al^{+3}}(a_{Al_2O_3}=1) (a_{Al_2O_3})^{-4} \quad (10)$$

이다. 또 질량작용 법칙에 의해

$$a_{NiO} a_{Al_2O_3} = e^{dG^0/RT} \quad (11)$$

이다

$NiAl_2O_4$  生成自由 에너지  $\Delta G^0 = -3 \text{ kcal/mol}^{18)}$ 이고 Palandino와 Kingery<sup>19)</sup>에 의하면

$$D_{Al^{+3}}(a_{Al_2O_3}=1) = 28 e^{-114,000/RT} \quad (12)$$

이다. (10), (11), (12)式을 (9)式에 代入하고 정리하면

$$k' = 80.9 [e^{-104,000/RT} - e^{-114,000/RT}]$$

이고  $Al_2O_3$ 의 粒徑을  $0.3\mu$ 라 하면

$$k = \frac{k'}{b^2} \cong 9 \times 10^{10} [e^{-104,000/RT} - e^{-114,000/RT}] \quad (13)$$

을 얻었다. (3)式과 實驗結果를 (6)式에 의해 정리해

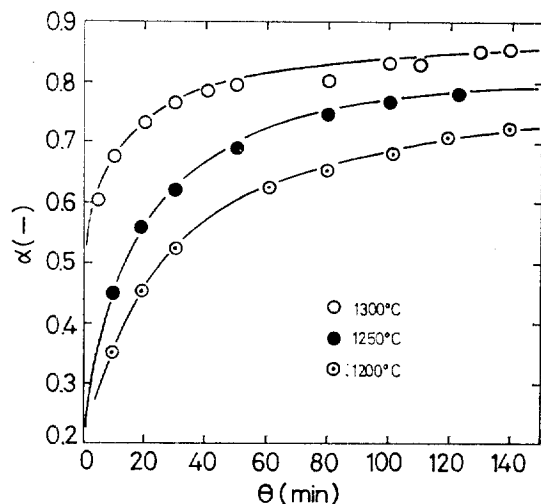


Fig. 1. Fraction of reaction of spinel formation from nickel oxide and alumina

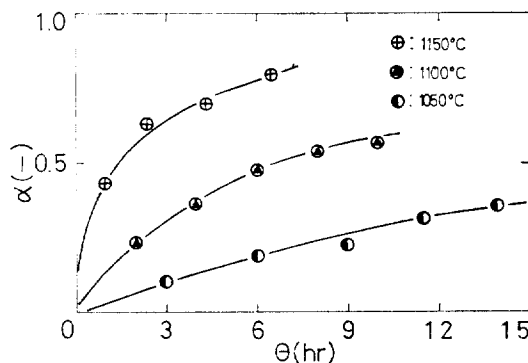


Fig. 2. Fraction of reaction of spinel formation from nickel oxide and alumina

얻은 反應速度定數와를 比較 檢討했다.

#### III-2.

Fig. 1, 2에 空氣中 1050~1300°C 溫度 범위에서 NiO와  $Al_2O_3$ 의 잘 混合해 成型해 만든 tabuet를 SiC電氣 爐內에서 反應시켜  $NiAl_2O_4$  spinel을 얻어 未反應의 NiO를 chelatometric 적정방법에 의해 정량함으로써 反應率  $\alpha$ 를 求해 反應時間에 대해 plot했다.

또 이 結果를 Jander 式에 의해 plot한 것이 Fig. 3이다. Fig. 3에서 보던 反應率로 볼 때 約 70% 이하에서는 直線性을 나타내고 있으나 그 이상에서는 Jander 式의 편거를 가져오고 있다. 이러한 結果는 어떤 反應速度 式에서나 또 거의 어떤 反應에서도 찾아볼 수 있다. 또 그림 4에는 Jander plot에 의해 實驗結果를 정리해 얻

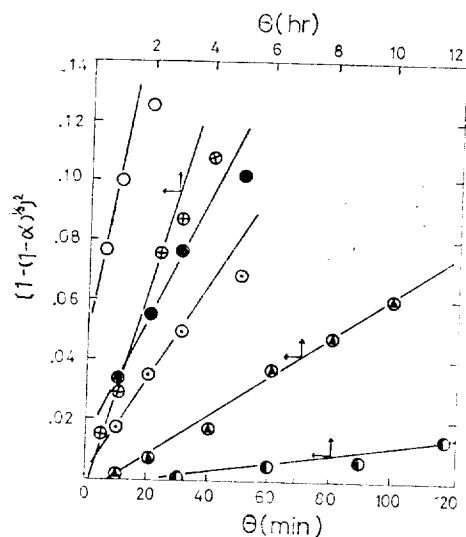


Fig. 3. Plots of Jander's equation vs. time

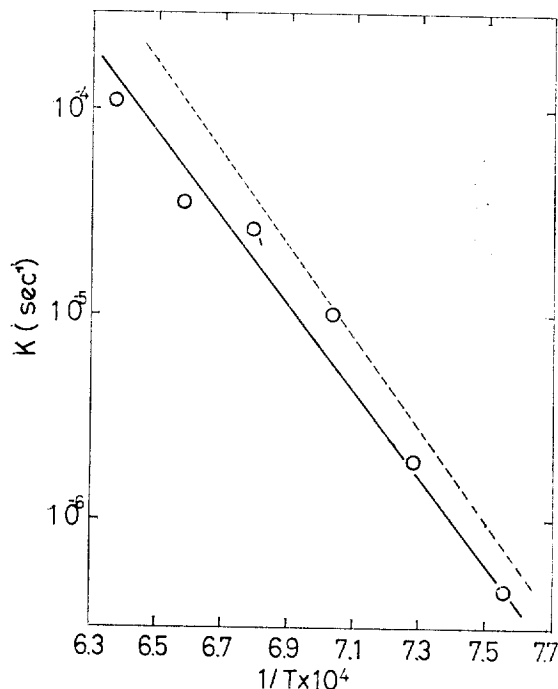


Fig. 4. Arrhenius plots of the rate constants of experimental and theoretical (dashed line) values

은 속도정수와 이론적으로 계산한 속도정수를 plot 했다. 실험결과에서 얻은  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  spinel 생성 반응의 활성화에너지  $96\text{kcal/mol}$ 은 다른 연구자들에 의한 값들과 매우 잘 일치하는 값이고 이론치와도 比較的 잘 일치함을 알 수 있다. 물론 pre-exponential 항이 약간씩

다르고 있으나 이것은 粒度測定에서 오는 차이와 sintering 및 topochemical 특. 등의 効果에서 온 것으로 본다. 그러나 이들의 차이는 反應의 活性化에너지와는 전혀 무관하다. 따라서 속도정수의 實驗値와 理論値가 거의 비슷한 活性化 energy를 갖는 것으로 보아 이 反應은  $\text{Al}^{+3}$  ion이  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  spinel 층을 擴散해 나가는 것이 律速이라고 보는 것은 합리적이라고 보아도 큰 무리는 없을 것이다.

## V. 結 論

- 1)  $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ 系 反應에 의한  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  spinel 生成反應은  $\text{Al}^{+3}$  ion이  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  spinel 층을 擴散해 나가는 것이 律速이라고 생각한다.
- 2) 이 反應의 活性化 energy는  $96\text{kcal/mol}$ 이다.

## Nomenclature

- $a$  : unreacted core diameter [cm]
- $a'_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  : activity of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in spinel for spinel in equilibrium with  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- $a''_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  : activity of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in spinel for spinel in equilibrium with  $\text{NiO}$ .
- $a_{\text{NiO}}$  : activity of  $\text{NiO}$  in spinel.
- $b$  : original particle diameter [cm]
- $C_{\text{Al}^{+3}}$  : concentration of  $\text{Al}^{+3}$  in units of equivalents/ $\text{cm}^3$
- $D_{\text{Al}^{+3}}$  : diffusivity of  $\text{Al}^{+3}$  in  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  [ $\text{cm}^2/\text{sec}$ ]
- $\Delta G^\circ$  : Gibb's free energy of formation of  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  [kcal/mol]
- $J$  : No. of equivalents of spinel formed / $\text{cm}^2\text{-sec}$
- $k = \frac{k'}{b^2}$  [sec $^{-1}$ ]
- $k'$  : reaction rate constant in parabolic law [ $\text{cm}^2/\text{sec}$ ]
- $R$  : gas constant
- $T$  : absolute temperature
- $x$  : length of reacted zone [cm]
- $V$  : equivalent volume of spinel [ $\text{cm}^3/\text{atom}$ ]
- $Z_{\text{Al}^{+3}}$  : absolute value of the valence of  $\text{Al}^{+3}$
- $\alpha$  : fraction of reaction [—]
- $\theta$  : reaction time [sec]

## References

1. W. Jander, Z. Anorg., Allgem. Chem., 163, 1

- (1927).
2. Gabriel Valensi, *Compt. Rend.*, **34**, 309 (1936).
  3. A. M. Ginstling and B. I. Brounshtein, *Zh. Prikl. Khim.*, **23**, 1249 (1950), [*J. Appl. Chem., USSR (English Transl.)* **23**, 1327 (1950)].
  4. R. E. Carter, *J. Chem. Phys.*, **34**, 2010 (1961).
  5. R. E. Carter, *Ibid.*, **35**, 1137 (1961).
  6. B. N. N. Achar, G. W. Bindley, and J. H. Sharp; in proceedings of the international clay conference, 1966, Jerusalem, Israel.
  7. Melvin Avrami, "I", *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103 (1939).
  8. Melvin Avrami, "II", *Ibid.*, **9**, 177 (1941).
  9. B. V. Erofe'ev, *Compt. Rend. Acad. Sci. USSR*, **52**, 511 (1946) (in English).
  10. 文世基, *화학공학* **11**, 157 (1973).
  11. J. Frenkel, *J. Phys. (USSR)* **9**, 385 (1969).
  12. G. C. Kuczynski, *Trans AIME*, **185**, 169 (1949).
  13. Coble, *J. Am. Ceramic. Soc.*, **41**, 55 (1958).
  14. W. Komatsu, *Reactivity of Solids*; (G. M. Schwab, ed.), Am. Elsevier, New York, 1966, pp. 182.
  15. H. Schmalzried, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **42**, 11 (1965).
  16. Andre Morkel and Hermann Schmalzried, *Z. Physik, Chem.*, (Frankfurt) **32**, 76 (1962).
  17. Bert. Phillips, J. J. Hutta and I. Warshaw, *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 579 (1963).
  18. J. D. Tretjakow and H. Schmalzried, *Ber. Bunsenges. Physik, Chem.*, **69**, 396 (1965).
  19. A. E. Palandino and W. D. Kinery, *J. Chem. Phys.*, **37**, 957 (1962).
  20. W. Komatsu and T. Uemura, *Z. Physik, Chem. Neue Folge*, **72**, 59 (1970).