

TGA에 의한 $\text{BaCO}_3\text{-TiO}_2$ 系固相反應의 速度論의 解析

文 世 基 · 柳 慶 玉 · 金 炯 辰

漢陽大學校 工科大学 化學工學科

(접수 1975. 1. 24)

Kinetics of Solid Phase Reaction of $\text{BaCO}_3\text{-TiO}_2$ System by a Thermogravimetric Method

Sei Ki Moon, Kyong Ok Yoo, and Hyung Jin Kim

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
 Hanyang University, Seoul 133, Korea*

(Received January 24, 1975)

要 約

일정승온율로 승온시킬 수 있는 TGA를 이용하여 고상반응의 속도론적 해석을 보다 간편하게 할 수 있는 이론적 방법을 제시하였다. 여러가지 승온율(β)에 대하여 실험적으로 T.C.D. 곡선을 얻어 이 곡선이 극대가 되는 점에 해당하는 온도(T_m)를 구하고 $\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right) + \ln\left(\frac{41Rk_0}{E}\right) = \frac{E}{RT_m}$ 의 관계식으로부터 $\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right)$ 대 T_m^{-1} 를 도식하여 얻은 직선의 기울기와 절편으로부터 활성화에너지 및 frequency factor를 계산하였다. BaTiO_3 의 합성반응에 대하여 활성화에너지를 구하였고 그 값이 이미 발표된 문헌상의 값과 잘 일치하는 것으로 보아 본 연구에서 제시한 방법이 유효함을 알았다. 일반적으로 이 방법은 반응중 생성가스가 생성 즉시 방출되어 없어지는 경우와 특히 다단계반응, 예로서 촉매에 흡착된 흡착질의 열탈착 연구 등에 잘 적용될 것으로 생각된다.

Abstract

A more convenient theoretical approach is developed, which can be applied to the study of solid-phase reaction by using a thermogravimetric apparatus with temperature programmer. The method proposed by the present authors to estimate the kinetic data and probable mechanism of the reaction is as follows. The temperature (T_m) corresponding to the peak of T.C.D. curve is determined experimentally for various linear heating rate (β), and then a graph of $\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right)$ vs. T_m^{-1} is plotted following the relation, $\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right) + \ln\left(\frac{41Rk_0}{E}\right) = \frac{E}{RT_m}$. If a linear relationship is obtained, the activation energy and frequency factor can be calculated from the slope and intercept of the straight line. The validity of this method is confirmed by the good agreement between the value of activation energy obtained in this work and that due to previous workers for the formation reaction of barium titanate. In general, the present method may be well applied where the products of reaction are gases which escape immediately, and particularly for step by step reaction, such as thermal desorption processes of adsorbate from adsorbent.

1. 緒 論

大部分의 固相反應의 경우 時間에 따라 反應生成物을 定量的으로 쉽게 分析할 수 없다는 어려움때문에 反應時 氣體를 放出하는 反應인 경우에는 무게의 變化를 연속적으로 기록할 수 있는 TGA를 使用하게 된다. 그러나 等溫反應인 경우는 比較的의 간단히 解析할 수 있으나 昇溫反應인 경우에는 固相反應機構 自體가 대단히 복잡하고^{1~3)} TGA 曲線이 시간에 대한 무게 減少의 積分量이기 때문에 이로부터 보다 잘 맞는 反應速度式^{4~9)}을 찾아 낸다는 것은 어려운 일이다.

한편, 昇溫反應인 경우 TGA를 利用한 速度論의 解析에 대하여 잘 알려져 있는 특색있는 방법으로서 Freeman-Carroll¹⁰⁾, Doyle¹¹⁾, Horowitz-Metzger¹²⁾ 및 Zsakó¹³⁾ 方法등 네가지가 있으나 多段階反應일 경우에는 이들 方法은 利用不可能할 뿐만 아니라 計算上의 복잡성으로 인하여 많은 노력이 要求되는 등 여러가지 단점을 내포하고 있다. 따라서 本 研究에서는 昇溫反應의 경우 TGA를 利用하여 固相反應을 보다 간편히 解析할 수 있는 새로운 方法을 提案하였으며 이 方法의 타당성을 檢討하기 위하여 比較的의 많이 研究되어온 BaCO₃-TiO₂(rutile)系에 대한 反應^{14~19)}을 行하였고 同時에 그 結果로부터 주어진 反應의 反應機構를 구명하였다.

2. 理論 展開

一般的으로 反應이 進行되고 있을때 反應物의 濃도가 反應時間 t 와 反應溫度 T 사이에

$$C=C(t, T) \quad (1)$$

인 關係가 成立한다면,

$$\begin{aligned} \frac{d^2C}{dt^2} = & \frac{\partial^2 C}{\partial t^2} + 2 \frac{\partial^2 C}{\partial t \partial T} \left(\frac{dT}{dt} \right) + \frac{\partial^2 C}{\partial T^2} \left(\frac{dT}{dt} \right)^2 \\ & + \frac{\partial C}{\partial T} \left(\frac{d^2 T}{dt^2} \right) \end{aligned} \quad (2)$$

와 같이 쓸 수 있으며 TGA를 使用할 경우 一定昇溫率로 昇溫시킨다고 하면

$$T = \beta t + T_0 \text{ 또는 } \frac{dT}{dt} = \beta \quad (3)$$

로 쓸 수 있다.

식(3)을 식(2)에 대입하면

$$\frac{d^2C}{dt^2} = \frac{\partial^2 C}{\partial t^2} + 2\beta \frac{\partial^2 C}{\partial T \partial t} + \beta^2 \frac{\partial^2 C}{\partial T^2} \quad (4)$$

로 된다. 또한 反應進行中 反應速度가 最大인 경우의 反應溫度를 $T=T_m$ 이라하면

$$\left. \frac{d^2C}{dt^2} \right|_{T=T_m} = 0 \quad (5)$$

$$\text{즉 } \frac{\partial^2 C}{\partial t^2} + 2\beta \frac{\partial^2 C}{\partial T \partial t} + \beta^2 \frac{\partial^2 C}{\partial T^2} = 0 \quad (6)$$

이다. 一次非可逆反應에 식(6)을 적용할 경우

$$-\frac{\partial C}{\partial t} = kC \quad (7)$$

이고, Arrhenius 式에 의하여

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (8)$$

이므로 식(7), (8)을 식(6)에 대입하고 정리하면

$$k = \left(-\frac{\beta}{T_m} \right) \left(\frac{2\tau}{T_m} + \frac{2RT_0}{E} \right) \left(\frac{2\tau}{T_m} + \frac{RT_m}{E} \right)^{-2} \quad (9)$$

이고 (단 $2\tau = T_m - T_0$), 固相反應의 경우 $T_m = 950^\circ K$, $E = 23 \text{ Kcal/mol}$, $\tau = 80^\circ K$ 로 택하면

$$\frac{RT_m}{E} \cong 0.083, \quad -\frac{\tau}{T_m} \cong 0.084 \text{ 이다.}$$

대개 $\frac{RT_m}{E} \cong -\frac{\tau}{T_m}$ 이라는 것을 경험적으로 알고 있

으므로²⁰⁾ 식(9)는

$$\begin{aligned} k_0 e^{-E/RT_m} & \cong \frac{4}{9} \left(-\frac{\beta E}{RT_m^2} \right) \text{ 또는} \\ \ln \left(\frac{T_m^2}{\beta} \right) + \ln \left(\frac{9k_0 R}{4E} \right) & = \frac{E}{RT_m} \end{aligned} \quad (10)$$

로 된다. 같은 方法으로 n 次反應의 경우는

$$\ln \frac{T_m^2}{\beta} + \ln \left(\frac{9k_0 R C_0^{n-1}}{4E} \right) = \frac{E}{RT_m} \quad (11)$$

임을 알 수 있다.

한편, 反應速度式을 固相反應에 대하여 擴散律速 model에 의한 Jander²⁾의 式을 택할 경우

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = k \frac{(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}}{1-(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}} \quad (12)$$

이므로 앞에서와 같은 方法으로 정리하면

$$\ln \left(\frac{T_m^2}{\beta} \right) + \ln \left(\frac{41Rk_0}{E} \right) \cong \frac{E}{RT_m} \quad (13)$$

을 얻는다. 本 實驗에서는 反應速度式으로서 比較的의 固相反應에 잘 적용되는 Jander의 式을 使用하였으므로 $\ln \left(\frac{T_m^2}{\beta} \right)$ 에 대하여 T_m^{-1} 을 plot 하므로써 식(13)에 의하여 直線을 얻고 이關係로부터 活性化에너지 E 와 frequency factor k_0 을 求할 수 있었다.

3. 實驗裝置 및 實驗方法

本 實驗에서 使用한 實驗裝置는 Fig. 1과 같으며 Fig. 1에서 보는 바와 같이 一般的인 TGA의 反應器 出口에 TCD (thermal conductivity detector)를 부착시켜 시간에 따른 反應器出口 가스의 濃度變化를 測定

할 수 있도록 하였고 一定速度로 昇溫시키기 위하여 PID 형 溫度프로그래머를 使用하였다. 또한 本 實驗에 使用한 BaCO_3 와 TiO_2 (rutile)는 日本和光純藥工業 製 一級試藥이었으며 이들 二試料를 等물로 섞어 agate mortar 內에서 24시간정도 充分히 分쇄, 混合하였다.

이 混合物의 현미경에 의한 平均粒徑은 約 $1\mu\text{m}$ 정도였다.

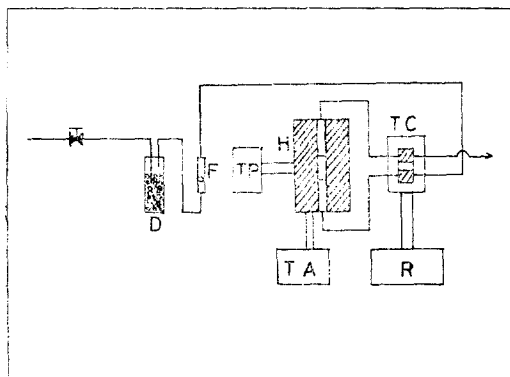


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.
D: dryer (zeolite), F: rotameter,
H: heater, R: milli-volt recorder,
TA: thermal analyzer,
TC: thermal conductivity cell,
TP: temperature programmer.

이 混合試料를 約 300mg씩 취하여 백금도가니에 넣어 이것을 TGA (Shimadzu Co. 製 M. T. G. 11)의 反應器內에 놓고 헬륨가스 氣流中 (20ml/min)에서 昇溫率 $\beta=5\sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 $1,200^\circ\text{C}$ 정도까지 加熱하면서 反應시켜 TGA, DTA, 및 TCD 曲線을 얻었다.

4. 結果 및 考察

탄산바리움과 산화티탄 等물混合物의 昇溫率 $\beta=10^\circ\text{C}/\text{min}$, 헬륨가스 流量 20ml/min 일때의 $\text{BaCO}_3(\text{S}) + \text{TiO}_2(\text{S}) \rightarrow \text{BaTi}_2\text{O}_7(\text{S}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 인 反應에 대한 TGA, DTA 및 TCD 曲線을 Fig. 2에 표시하였다.

Fig. 2에서 보는바와 같이 TGA 曲線은 시간에 따른 試料의 重量減少의 積分量이나 TCD 曲線은 시간에 따른 分解反應에 의하여 放出하는 가스 濃度の 微分量임을 알수 있으며 TCD 曲線의 最大點은 주어진 反應에 대한 反應速度가 最大일때의 값임을 알수있다. 따라서 TGA 曲線에서의 이에 대응하는점은 TGA 曲線의 기울

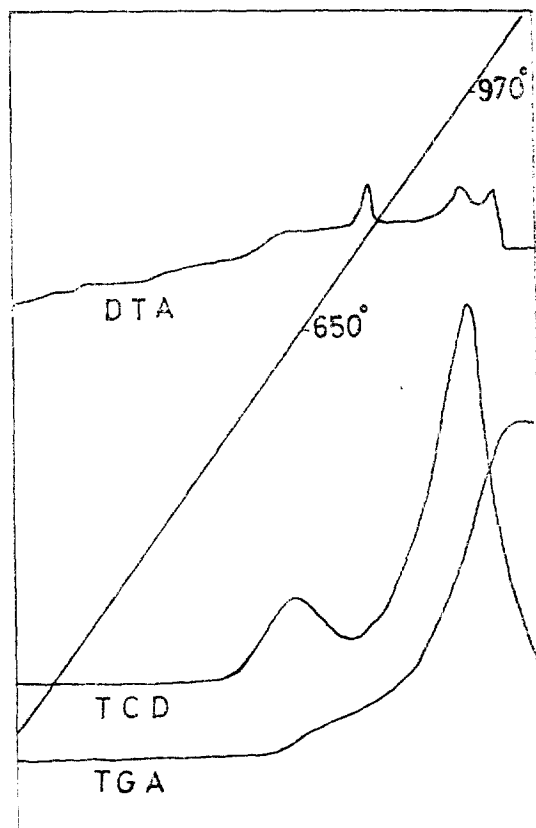


Fig. 2. Typical TGA, DTA, and TCD curve for the formation reaction of barium titanate in helium (20ml/min) with constant rate of heating, $\beta=10^\circ\text{C}/\text{min}$.

기가 最大인 점이 된다.

實驗 結果에서 보면 TCD 曲線이 反應速度가 最大로 되는 點을 찾는다는 TGA 曲線만을 얻을 경우에는 도식미분에 의하여 最大點을 구하여 使用할 수도 있다. 또한 Fig. 2에서 TCD 曲線의 경우 peak가 두개存在한다는 것을 알수 있으며 대단히 흥미있는 結果이다. 이것은 反應初期에 表面擴散에 의한 反應物 粒子表面의 表面反應과 다음단계에서 일어나는 體積擴散에 의한 反應物 粒子의 半徑方向의 體積擴散反應의 最大反應速度點을 나타내는 것으로 생각된다¹⁾. 물론 두번째 단계에서도 表面擴散이 體積擴散과 同時에 進行하고 있으나 體積擴散係數에 比하여 대단히 크기 때문에 이 경우에는 體積擴散속이 율속단계라고 생각할 수 있다. 이때의

表面擴散은 反應物質을 상대편 反應物 粒子表面에 운반하여 주는 역할을 하는 것으로 설명할 수 있다. 따라서 粒徑이 대단히 작고 접촉점이 많을 경우에는 初期段階의 表面擴散反應을 구분하기는 어렵다.¹⁾ 이상에서 설명한 初期段階反應이 表面擴散反應인가의 여부를 考察하는데에는 다음과 같은 두가지면에서 보아야 하겠다.

첫째 TGA 曲線에서 보면 初期段階反應의 反應率은 約10% 정도인데 反應物의 平均比表面積을 約 50m²/g, 평균밀도를 約 4g/cm³, 문헌²¹⁾에 의한 表面反應層의 두께를 約 6Å 이라하면 表面反應에 의한 反應率 $\alpha = 50 \times (100)^2 (6 \times 10^{-8}) (4) [\text{cm}^2/\text{g} \cdot \text{cm}^3/\text{cm}^3] = 0.12$ 으로서

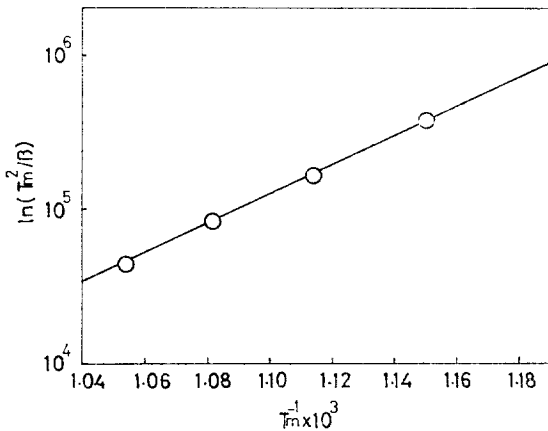


Fig. 3. Plot of $\ln(T_m^2/B)$ vs. T_m^{-1} for thermogravimetric analysis of first step formation reaction (surface diffusion reaction) of barium titanate.

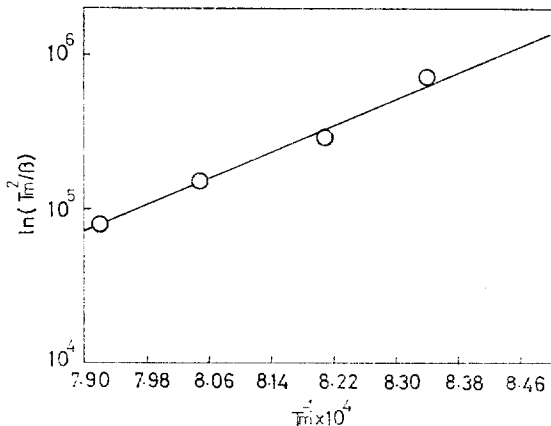


Fig. 4. Plot of $\ln(T_m^2/B)$ vs. T_m^{-1} for thermogravimetric analysis of second step formation reaction (volume diffusion reaction) of barium titanate.

約12% 정도가 되므로 初期段階反應은 表面擴散反應이라 본다.

두번째는 活性化에너지에 의한 점토이다.¹⁾ Figure 2에서의 각 peak 點에 해당하는 T_m 을 여러가지 昇溫率 β 에 대하여 구하고 식(13)에 의하여 $\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right)$ 대 T_m^{-1} 을 plot 한것이 初期段階에 대하여 Fig. 3, 다음 단계에 대하여 Fig. 4 이다.

Figure 3과 Fig. 4가 모두 좋은 直線性을 보여주고 있으며 이들 直線의 기울기와 절편으로 부터 活性化에너지와 frequency factor를 구한 결과는

초기단계의 경우 (Fig. 3 참조)

$$k_s = 2.36 \times 10^5 \exp\left(-\frac{43.5 \text{ kcal/mol}}{RT}\right) [\text{sec}^{-1}] \quad (14)$$

다음 단계의 경우 (Fig. 4 참조)

$$k_v = 1.32 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{102.1 \text{ kcal/mol}}{RT}\right) [\text{sec}^{-1}] \quad (15)$$

과 같았다.

식(14)과 식(15)에서 $\frac{E_s}{E_v} \approx \frac{1}{2}$ 인것으로 보아 역시 초기단계반응은 表面擴散反應이라 보아 무리가 없다고 생각한다.¹⁾ 한편 주어진 反應에 대한 等溫反應에서의 久保등¹⁸⁾에 의하여 구한 活性化에너지는 $E_v = 99.5 \text{ kcal/mol}$ 이었고 산화바륨에 대한 Ba^{++} ion의 self-diffusion 실험에서 Redington²²⁾이 얻은 體積擴散의 活性化에너지 $E_v = 12 \text{ kcal/mol}$ 이었으며 S. F. Hulbert 등²³⁾의 실험에 의한 $\text{SrCO}_3\text{-TiO}_2$ (rutile) 系 反應에서의 活性化 에너지 $E_v = 97.8 \text{ kcal/mol}$ 인데 이들을 식(15)의 活性化 에너지 $E = 102 \text{ kcal/mol}$ 과 比較하여 보면 久保등¹⁸⁾의 결과와 잘 일치 하는 것으로 보아 식(13)에 의한 測定方法이 대단히 유효함을 알 수 있을 뿐만 아니라 이상의 資料에서 보는 바와 같이 주어진 반응은 Ti^{4+} ion의 擴散過程이 律速段階임을 알 수 있다.²⁴⁾

5. 結 論

(1) 本 實驗에서 提案한 理論 및 測定方法은 一定昇溫率로 昇溫할 수 있는 TGA를 사용할 경우 多段階反應에 대하여 速度論적으로 解析하는데 대단히 간편히 적용될 수 있음을 알았으며 특히 촉매연구등에 응용이 많을 것으로 생각된다.

(2) BaTiO_2 合成反應時 Ti^{4+} ion의 擴散過程이 律速段階임을 알 수 있으며 이때 表面反應速度定數는

$$k_s = 2.36 \times 10^5 \exp\left(-\frac{43.5 \text{ kcal/mol}}{RT}\right) [\text{sec}^{-1}]$$

이며 體積反應速度定數는

$$k_v = 1.32 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{102.1 \text{ kcal/mol}}{RT}\right) [\text{sec}^{-1}]$$

임을 알았다.

Nomenclature

- C concentration of reactant [mol/l]
 E activation energy [kcal/mol]
 E_s activation energy of BaTiO₃ formed by surface diffusion reaction [kcal/mol]
 E_v activation energy of BaTiO₃ formed by volume diffusion reaction [kcal/mol]
 k reaction rate constant [sec⁻¹]
 k_s reaction rate constant of BaTiO₃ formed by surface diffusion reaction [sec⁻¹]
 k_v reaction rate constant of BaTiO₃ formed by volume diffusion reaction [sec⁻¹]
 R gas constant
 T absolute temperature [°K]
 T_m absolute temperature at $\frac{d^2c}{dt^2}=0$ [°K]
 t reaction time [sec]
 n order of reaction [—]
 α fraction of reaction [—]
 β constant heating rate [°C/min]

Reference

1. S. K. Moon and W. Komatsu, *Z. Physik Chem. Neue Folge*, **89** (1974), 47.
2. J. Frenkel, *J. Phys. USSR*, **9** (1969), 385.
3. G. C. Kuczyski, *Trans. AIME*, **185** (1949), 169.
4. W. Jander, *Z. Anorg. Allgen. Chem.*, **163** (1927), 1.
5. C. Kroger and G. Ziegler, *Glasteck. Ber.*, **26** (1953), 346.
6. V. F. Zhuravlev, I. G. Lesokhin and R. G. Templeman, *J. Appl. Chem. USSR*, **21** (1948), 887.
7. A. M. Ginstling and B. I. Brounshtein, *J. Appl. Chem., USSR*, **23** (1950), 1327.
8. M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **9** (1940), 177.
9. B. V. Erofe'ev, *Compt. Rend. Acad. Sci., USSR*, **52** (1946), 511.
10. E. S. Freeman and Carrol, *J. Phys. Chem.*, **62** (1957), 394.
11. C. D. Doyle, *J. Appl. Poly. Sci.*, **5** (1961), 285.
12. H. H. Horowitz and G. Metzger, *Anal. Chem.*, **35** (1963), 1464.
13. J. Zsakó, *J. Phys. Chem.*, **72** (1967), 2406.
14. A. Piccini, *Gazz. Chim. Phys. Ital.*, **17** (1887), 479.
15. W. Pukall, *Silikat, Z.*, **2** (1914), 109.
16. J. P. Remeika, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76** (1954), 940.
17. K. K. Kelley, S. S. Todd and E. G. King, *U. S. Bur. Mines Rept. Invest. No. 5059* (1954)
18. T. Kubo, M. Kato and T. Fujita, *Kogyo, Kagaku Zasshi*, **70** (1967), 847.
19. L. K. Templeton and J. A. Pask, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **42** (1959), 212.
20. C. B. Lushchik, *Dokl. Akad. Nauk USSR*, **101** (1955), 641.
21. J. C. Fisher, *J. Appl. Phys.*, **22** (1951), 74.
22. R. W. Redington, *Phys. Rev.*, **87** (1952), 1066.
23. S. F. Hulbert and M. J. Popowich, "Kinetics and Mechanism of Reaction between TiO₂ and SrCO₃," M. S. Dissertation, Clemson Univ., South Carolina, 1966.
24. 文世基, 화학공학, **12** (1974), 33.

