

Specpure Nickel의 Oxidation

延世大學校 化學科
崔在時·申秀熙·李圭龍*
(1966. 11. 12. 受理)

The Oxidation of Specpure Nickel

by

Jae-Shi Choi Soo-Hee Sin, Kyu-Yong Lee
Dept. of Chemistry, Yon-Sei University, Seoul
(Received Nov. 22, 1966)

Abstract

The measurement of Oxidation of nickel has been investigated using vacuum quartz microbalance in the temperature range of 500°~800°C at various oxygen pressure.

The rate constants of nickel-oxidation were evaluated according to the parabolic rate law. From the Arrhenius equation, the activation energy in the range of experimental temperatures were found that $E_{act} = 35.4$ Kcal/mole.

It was also found that the parabolic rate constants varied approximately as the one fifth power of the oxygen pressure for nickel-oxidation.

The mechanism for the oxidation of this metal were seemed to be via cation vacancy produced by excess of oxygen dissolved in the oxide film.

要約

순수한 nickel의 酸化에 대하여 大氣中에서와 各種 酸素壓力下, 500~800°C에서 石英製 微量天秤을 使用하여 그 速度를 測定하였다.

Nickel의 速度常數는 parabolic rate law에 의하여 계산하였다. 活性化 에너지는 Arrhenius式에 의하여 구하였으며 $E^* = 35.4 \pm 1.5$ Kcal/mol을 얻었다. Nickel 酸化에서 酸化速度常數는 酸素壓力의 1/4.93 乘에 比例함을 확인하였고 Nickel의 酸化機構는 Oxide Film에 용해되어 과잉으로 存在하는 酸素에 의하여 形成된 陽이온 Vacancy (空位)에 依存한다는 結論에 도달하였다.

I. 緒論

Nickel의 酸化에 관한 研究는 copper의 경우와 함께 Wagner 이래 극히 많은 論文이 發表되어 왔지만 各 各 그 條件에 따라 또한 實驗方法에 따라 차이가 있다. Wagner와 Grünerwald⁽¹⁾는 Ni-oxidation에 관한 初期 研究에서 copper에서와 마찬가지로 parabolic rate law가 成立된다고 報告하였으며 이러한 酸化過程은 NiO의 氧化物를 통한 nickel ion의 vacancy exchange에 의한다고 說明하였다. 그 후 Moore 및 Lee⁽²⁾와 Gulbrunsen 및 Andrew⁽³⁾ 등에 의한 研究에서 Ni-oxidation은 1000°C 內外에서 parabolic law에 따른다는 結果를

얻었다. Wagner에 의하면 Ni-oxidation의 경우 rate constant K_p 는 壓力 依存도가 $P_{O_2}^{1/6}$ 임을 理論적으로 提示하였으나 Moore 및 Lee⁽²⁾는 1000°C에서 K_p 는 外部 酸素壓力의 1/5.3 乘에 比例함을 實驗적으로 구하여 그 차이를 보여 주었다. 또한 NiO에 대한 electrical conductivity 研究에서 Mitoff⁽⁴⁾는 NiO/O interface에서 cation vacancy 농도는 $P_{O_2}^{1/6}$ 에 비례함을 實驗적으로 입증하였으나 Baumbach는 $P_{O_2}^{1/4}$ 이란 상이한 結果를 보여주었다. 본 研究에서는 specpure nickel의 산화에 대한 實驗치를 얻어 몇 가지 이론적인 부분을 탐구하고자 한다. 즉 비교적 低溫인 500~800°C 범위에서 산화과정(공기중 및 여러 P_{O_2} 에서) 이 Wagner가 개척한 포물선속도식(parabolic rate law)에 따르느냐

*카톨릭 의과대학

는 문제, 또한 cation vacancy의 形成機構로서 설명할 수 있는 산화 및 전기전도도에 대한 壓力의존성 등을 검토하는 한편 activation energy (E_{act})의 값을 구하여 다른 data와 비교하여 산화물 형성 기구를 설명하고자 한다.

실험방법에 있어서는 石英製 微量天秤을 製作, 使用하였고 metal sample은 Johnson Mathew & Co.에서 구한 specpure Ni을 사용하였다.

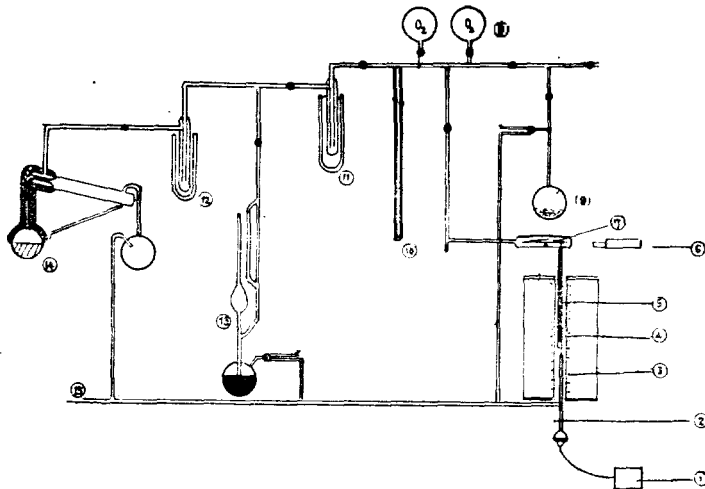
I. 實 驗

本實驗에 사용한 microbalance는 F. C. Edward and R. R. Baldwin⁽⁵⁾의 paper를 參照하여 酸化速度測定에 편리하도록 특별히 製作하였다. Microbalance는 sample 약 150mg 程度까지 support 할 수 있었으며 酸化에 의한 beam의 位置變化는 reading microscope로 0.05mm까지 detect 할 수 있는 것을 사용하여 測定하였다. microbalance의 deflection sensibility는 4×10^{-4} g/mm $\sim 1.3 \times 10^{-4}$ g/mm였다.

Table I Impurity analysis of Ni sample

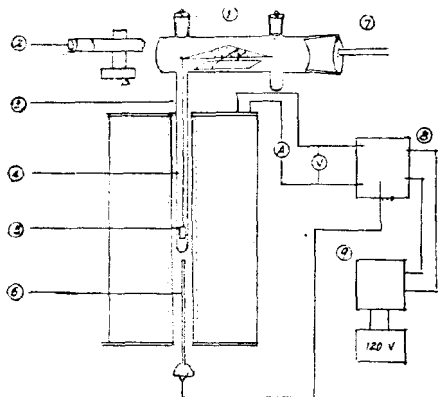
| Elements | Estimate of quantity analysis (ppm) |
|----------|-------------------------------------|
| Cu | 5 |
| Fe | 5 |
| Si | 5 |
| Al | 4 |
| Mg | 3 |
| Cd | 1 |
| Ag | 1 |
| Mn | <1 |

分光化學의인 순수한 nickel rod (dia 0.5cm)를 끊어 abrasive paper에 갈아서 두께 0.1mm의 foil을 만들었다. etching한 후 이 sample을 absolute ethanol에 보관하고 사용할 때 acetone으로 닦은 후 dil-HNO₃으로 etching하고 증류수로 씻었다. Sample을 건조한 후 10^{-6} mmHg 700°C에서 3시간 annealing하였다. 酸化速度測定에 사용한 장치는 Fig. 1 및 Fig. 2와 같다.



- 1) Temperature controller
- 2) Al-Cr thermocouple
- 3) Furnace
- 4) Metal Sample
- 5) Quartz fiber
- 6) Reading Microscope
- 7) Quartz Microbalance
- 8) Oxygen Source
- 9) O₂ Storage Tank
- 10) Manometer
- 11) & 12) Dewar bottle
- 13) McLeod Gauge
- 14) Diffusion pump
- 15) Vacuum line

Fig. 1 Vacuum microbalance assembly for oxidation of metal



- 1) Quartz microbalance
- 2) Reading microscope
- 3) Pyrex tube
- 4) Quartz fiber
- 5) Metal sample
- 6) Al-Cr thermocouple
- 7) to vacuum line
- 8) Temperature controller
- 9) Powerstat

vacuum system의 gas pressure는 McLeod gauge와 manometer로써 測定하였다. Oxidation에 使用한 oxygen은 potassium chlorate를 600°C以上으로 heating하여 얻은 순수한 O₂ gas⁽⁶⁾를 oxygen storage에서 공급하였고 그 때의 O₂ pressure를 manometer로써 測定하였다.

III. 驗實驗結果

酸化부식에 관한 Wagner theory (拋物線法則)에 의

Fig. 2 Schematic drawing of oxidation apparatus

하면 金屬이 oxide 를 형성할 경우 film thickness X 는

$$X^2 = 2k_p \cdot t \quad [dx/dt = k_p/t \text{ 에서}]$$

로 表示할 수 있다. 고로 film thickness X 를 time \sqrt{t} 에 대해서 plot 하면 直線關係가 있을 것이므로 slope 에서 parabolic rate constant k_p 를 얻을 수 있다.

Ni-oxidation 에 있어서 weight change 對 time 을 plot 하여 Fig. 3-4 와 같은 curve 를 얻었으며 이 curve 에서 各種 P_{O_2} 에서의 k_p 를 계산하였다. (Table 2-3)

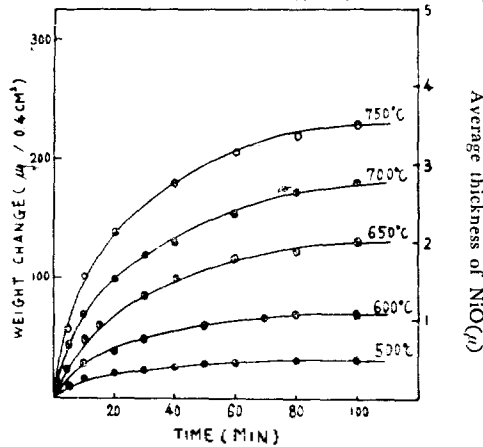


Fig. 3 Oxidation rate curve for nickel at variable temperature

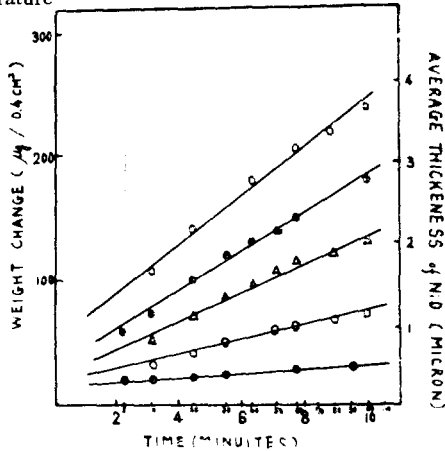


Fig. 4 Oxidation rate curve plotted according to the Eq. $X = \sqrt{2k_p \cdot t}$

Table 2. Parabolic rate constant for oxidation of Ni at variable P_{O_2}

| Temp. | press | k_p |
|-------|--------|------------------------|
| 700°C | 70mmHg | 4.47×10^{-12} |
| " | 100 | 4.84×10^{-12} |
| " | 160 | 5.71×10^{-12} |
| " | 240 | 5.85×10^{-12} |
| " | 350 | 6.03×10^{-12} |
| " | 100 | 8.6×10^{-14} |

Table 3. Parabolic rate constants at variable temperature in air

| Temp. (°C) | Press. (atm) | $1/T \times 10^4$ | k_p (cm ² /sec) | $-\log k_p$ |
|------------|--------------|-------------------|------------------------------|-------------|
| 500 | 0.2 | 12.94 | 6.03×10^{-14} | 13.22 |
| 600 | 0.2 | 11.45 | 7.71×10^{-13} | 12.11 |
| 650 | 0.2 | 10.83 | 1.78×10^{-12} | 11.75 |
| 700 | 0.2 | 10.28 | 5.20×10^{-12} | 11.28 |
| 750 | 0.2 | 9.78 | 7.90×10^{-12} | 11.10 |

다음 activation energy 는

$$k_p = A e^{-E_{act}/RT}$$

$$\ln k_p = -\frac{E_{act}}{RT} + \ln A$$

에서 $\log k_p$ vs $1/T$ 를 plot (Fig 5) 하여

$$E_{act} = 35.42 \pm 1.5 \text{ kcal/mol}$$

를 얻었다.

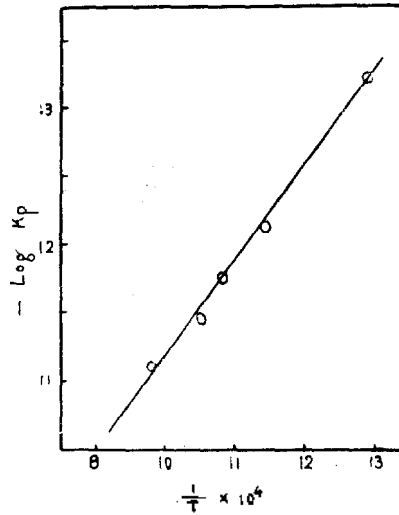


Fig. 5 Determination of the E_{act} for NiO formation

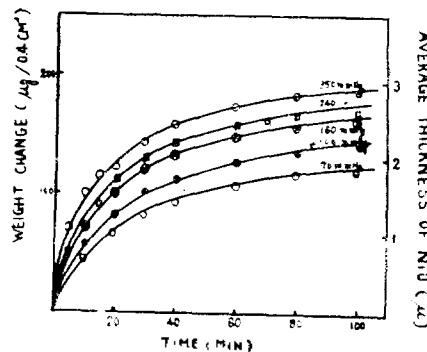


Fig. 6 Oxidation rate with variable oxygen pressure at 700°C

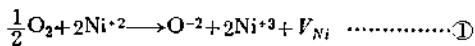
산화속도의 P_{O_2} 의존성을 검토하기 위하여 Fig. 6 과 같이 일정 온도에서 P_{O_2} 를 바꾸어 가면서 속도를 측정하였다. Parabolic rate constant k_p 를 $k_p \propto P_{O_2}^n$ 로서 표시한다면 $n=0.204 \pm 0.00233$ (1/4.93)의 값을 얻을 수 있다.

IV. 考 察

金屬이 酸素氣流에 接觸되었을때 더욱이 溫度가 높은 환경속에서는 그 表面에 酸化被膜이 생긴다는 것은 이미 잘 아는 事實이다. 겹차 이 oxide film은 두꺼워져가고 結局 金屬은 完全한 金屬酸化物로 變한다. 이 酸化物形成速度는 酸化 mechanism에 따라 다르며 대체로 酸化過程은 다음 세 단계로 나눌 수 있다.

i) 金屬表面에 酸素의 物理的 吸着과 同時에 thin film의 形成, ii) oxygen-oxide 및 metal-oxide interface에서의 reaction, iii) oxide 內에서 輸送現象으로 나눈다. 酸化速度는 上記 ii) iii)中 어느 것이 더 늦느냐에 따라 rate determining step이 決定되며 oxide film이 대단히 얇은 때는 ii)에 의해서 速度가 支配되며 step iii)은 比할 바 못된다. 그러나 oxide 層이 두꺼워짐에 따라 速度는 step iii)에 의하여 支配된다고 알려져있다. Grimey⁽⁷⁾의 定量的 取扱에서 指摘된 바 한가지 重要한 事實은 金屬-金屬酸化物 및 酸化物-酸素 interface에는 電氣二重層이 생기며 이로 인하여 酸化物 形成 mechanism이 說明된다는 것이다.

NiO은 nonstoichiometric compound의 代表的인 例이며 NiO은 그 組成에 있어 과량의 酸素를 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 이 과량의 산소는 다음과 같은 反應으로서 cation vacancy V_{Ni} 를 形成한다⁽¹⁴⁾.



즉 한개의 vacancy V_{Ni}^{+2} 에 대하여 두개의 Ni^{+3} ion이 形成되며 어느 程度 溫度를 높일때 intrinsic defect와 nonstoichiometric defect가 同一한 結晶內에 생긴다. 이와 같이 NiO/O interface에서 생긴 cation vacancy의 濃度勾配에 의해서 vacancy는 NiO의 內部로 擴散해 들어가서 Ni/NiO의 interface에서 消滅한다고 생각하면 酸化速度常數 k_p 는 NiO/O interface에서의 cation vacancy의 濃度勾配에 의해서 많은 영향을 받게된다. 산화물의 外部와 內部 접촉면에서의 cation vacancy 농도를 f_1, f_2 로 表示하고 vacancy의 확산계수를 D 라고 表示한다면 parabolic rate constant는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$k_p = 2D(f_1 - f_2)$$

만일 $f_1 \gg f_2$ 이라면, $k_p = 2Df_1$ 과 같이 表示되며 D 와 f_1 에서 k_p 를 이론적으로 계산할 수도 있다. Ni의 oxidation의 경우엔 Ni/NiO/ O_2 의 system을 생각할 수

있는데 이미 發表된 연구결과에 의하면 1000~1400°C에서 Ni/NiO interface에서 P_{O_2} 는 무시할 정도이므로 Ni/NiO interface에서의 cation vacancy는 거의 문제가 되지 않는다. 따라서 oxidation rate는 NiO/O interface에서의 cation vacancy 농도에만 영향을 받게 된다.

Wagner theory에 의하면 parabolic rate constant와 P_{O_2} 와의 관계는

$$k_p \approx (\text{const}) (\sqrt{P_{O_2}} - \sqrt{P_{O_2}^{eq}}) \dots\dots\dots \textcircled{2}$$

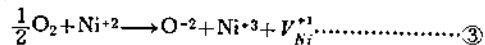
로써 表示되는데 $P_{O_2}^{eq}$ 는 1000°C에서 7.4×10^{-11} atm. 정도로 적으므로 k_p 는 산소압력의 1/6 乘에 비례한다는 결론이다. 그러나 Moore 및 Lee⁽²⁾는 1000°C에서 k_p 는 $P_{O_2}^{1/5.3}$ 에 비례한다는 실험적인 결과를 얻었고, 이것은 일가와 二價로 ionized 된 vacancy 형성에 기인된다고 설명한바 있다. 최근 J. P. Baur⁽¹⁰⁾와 그의 공동연구자들은 1000°C~1200°C, $6.3 \times 10^{-3} \sim 20$ atm range에서 k_p 는 $P_{O_2}^{1/5}$ 에 따른다는 결과를 얻었고 1atm 이하에서는 오히려 $P_{O_2}^{1/4}$ 에 따르는 경향이 있다는 결론을 얻었다. 이와 같은 실험결과는 본 실험의 $P_{O_2}^{1/4.93}$ 에 매우 잘 일치하며, Oxidation mechanism은 vacancy가 대부분 一價解離로서⁽¹¹⁾ 形成되며 약간의 二價解離를 겸한 mechanism으로 생각된다.

Table 4. n value of $k_p \propto P_{O_2}^n$ eq insome oxidation reaction

| Oxidation reaction | Theoretical value | Temp (°C) | Exp. value | Observer |
|-----------------------------|-------------------|-----------|------------|----------------------------|
| 2Ni + O ₂ = 2NiO | 1/6 | 1000 | 1/4 | Wagner ⁽¹⁾ |
| | | " | 1/5.3 | Moore ⁽²⁾ |
| | | 1000~1200 | 1/5 | J. P. Baur ⁽¹⁰⁾ |
| | | 500~800 | *1/4.93 | present exp. |

* 본 실험

卽 excess oxygen은 oxide 內에 dissolve 되어 (1)식과 더불어



과 같이 되며 이와 같이 形成된 vacancy의 이동 즉 oxidation이 진행되어가는 과정이라 하겠다.

Moore 및 Lee의 data에 의하면 $E_{act} = 34.7 \pm 0.8$ kcal로 oxidation에 대한 본실험에서 求한 $E_{act} = 35.4$ kcal와 잘일치하나 기타 문헌에 의하면 E_{act} value가 45 kcal 이상인 것에 비하면 差異가 있다. Uhlig et al⁽¹²⁾는 Ni-oxidation에 대한 연구실험에서 酸化速度는 二段階로 나누어질 수 있으며 이 두 단계는 모두 logarithmic form으로 表示되나 첫단계가 둘째단계보다 훨씬 빠르다고 結論되었고 Philips⁽¹³⁾은 1000°C

Table 5. Impurity analysis of Ni sample.

| Elements | Present exp. (ppm) | Moore and Lee (%) | Philips (%) | J. P. Baur et al (%) |
|----------|--------------------|-------------------|-------------|----------------------|
| Cu | 5 | 0.008 | <0.0001 | 0.01 |
| Fe | 5 | 0.015 | <0.0005 | 0.04 |
| Si | 5 | — | 0.0001 | 0.02 |
| Al | 4 | | 0.001 | 0.005 |
| Mg | 3 | | 0.005 | 0.005 |
| Cd | 1 | 0.025 | | |
| Ag | 1 | | | |
| Mn | <1 | | | 0.03 |
| Pb | | 0.001 | | |
| Co | | 0.0265 | | 0.2 |
| Ca | | | 0.0001 | |
| S | | | 0.0047 | 0.005 |

이하에서는 두가지의 consecutive parabolic relation이 있으나 1000°C 이상에서는 단지 한가지 relation으로써 표현할 수 있음을 발표하였다. Philips은 800°C~1400°C와 1000°C~1400°C에서의 산화과정에서 E_{act} = 24 or 49 kcal/mole로 두가지의 data를 얻었다. 즉 이것은 본실험(500~800°C)과 Moore 및 Lee (400~900°C)의 E_{act} 도 1000°C 이하의 값이었으므로, 1000°C 이상에서의 값은 적어도 45kcal/mole 이상의 값을 갖는 데 비해 1000°C 이하에서는 보다 적은 값을 갖는다는 것을 實驗的 結果에서 結論지을 수 있다. Philips의 24kcal/mole은 매우 적은 값을 얻었지만 Table 5에서 보는 바와 같이 Ni-metal의 impurity(99.95%)에서 오는 3價金屬의 영향이 아닌가 생각된다.

Ni-oxidation에서 구한 E_{act} = 35.42 kcal/mole은 (a) NiO表面에서 O₂ molecule이 absorption되어 Nickel metal과 反應할 수 있는 O-atom 상태로 split되는 데 필요한 chemisorption energy ΔE_s , (b) vacancy creation에 必要한 ΔE_v 와 (c) cation vacancy에 의한 extrinsic diffusion에 必要한 ΔE_{ext} 의 합으로 볼 수 있다.

V. 結 論

앞에서의 실험결과 및 考察을 통하여 아래에 몇가지 結論을 얻었다.

i) 실험온도 범위인 500~800°C에서 산화과정은 완

전히 parabolic law에 따른다.

ii) 500~800°C, 0.2 atm(大氣壓力) 下에서 parabolic rate constant k_p 는 $6.036 \times 10^{-14} \sim 7.9 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{sec}$ 이었으며 또한 k_p 는 酸素壓力의 1/4.93乘에 比例한다는 것을 알았다.

iii) 上記한 실험조건에서 E_{act} = 35.4kcal/mole로써 1000°C 이상에서 실시한 값(40~50kcal)보다 매우 적었으며 이것은 philips 및 Baur 등이 주장한 Ni-oxidation에 있어서 두 단계를 거친다는 理論에 의하여 說明될 수 있다.

VI. 참고 문헌

- (1) C. Wagner and K. Grünwald, *Z. Physik. Chem.*, B. **40**, 415 (1936).
- (2) W. J. Moore and J. K. Lee, *Trans, Faraday Soc.* **48**, 916 (1952).
- (3) E. A. Gullnausen and K. F. Andrew, *J. Electro Chem. Soc.* **101**, 128 (1954).
- (4) S. P. Mitoff, *J. Chem. Phys.* **85**, 882 (1961).
- (5) F. S. Edward and R. R. Baldwin, *Anal. Chem.* **23**, 357 (1951).
- (6) T. Moeller, a comprehensive Treatise Inorg. and Theoretical chemistry, V. 36 pp. 346.
- (7) T. B. Grimely, *Chemistry of the solid state*, pp. 336. Academic Press., London (1955).
- (8) C. Wagner and K. Grünwald, *Z. Physik. Chem. B.* **40**, 469 (1938).
- (9) N. F. Mott and R. W. Gurney, *Electronic processes in Ionic Crystals*, pp. 257, Oxford Corendon Press. (1940).
- (10) J. P. Baur, D. W. Bridges and W. M. Fassel, *J. Electro Chem. Soc.*, **110**, 185 (1963).
- (11) J. S. Choi and W. J. Moore, *J. Phys. Chem.* **66**, 1380 (1962).
- (12) H. Uhlig, H. Picket and MacNain, *Acta Met.* **7**, 111. (1959).
- (13) W. M. Philips Jr., *J. Electro Chem. Soc.*, **110**, (9) 1014 (1963)
- (14) S. P. Mitoff, *J. Chem Phys.*, **35**, 882 (1961)-