

## 燒結에 의한 酸化物觸媒의 表面擴散係數의 測定

文世基·柳慶玉·金炯辰

(漢陽大 工大 化工科)  
(1977年4月8日 接受)

### Determination of Surface Diffusivities of Oxides by the Combined Sintering.

Sei-Ki Moon, Kyong-Ok Yoo, Hyung-Jin Kim  
Dept. of Chemical Eng., Hanyang University  
(Received April 8, 1977)

#### ABSTRACT

The surface diffusion coefficients for nickel, nickel oxide, cupric oxide, cobalt oxide, alumina and ferric oxide have been determined at various temperatures using the sintering technique. This investigation is based on the model accounting for the sum of the contributions of volume and surface diffusion to the overall shrinkage rate during the initial stage of sintering.

Simultaneous measurements of shrinkages and shrinkage rates of the materials compacts were conducted for various annealing times, the results of which were then correlated to the diffusion coefficient.

#### 1. 緒論

지금까지의 여러 研究者들에 의하여 獨立적으로 수행된 固體表面擴散에 관한 研究<sup>1,2)</sup>와 吸·脫着<sup>3,4)</sup> 觸媒反應 및 固·固系反應<sup>5)</sup>에 관한 研究結果들을 比較檢討해 본 結果 表面擴散은 固·固系反應에서는 勿論 氣·固系觸媒反應의 경우에 있어서도 反應機構 및 其他反應特性을 결정지워 주는 主要한 因子 중의 하나임을 알았다<sup>7)</sup>. 反應實驗에 대한 資料는 比較的 充分하나 固體表面擴散에 관한 研究는 아주 적은편이었으며 그 역시 몇 가지 金屬에 불과하였<sup>8)</sup>. 특히 酸化物에 관한 研究는 거의 찾아볼 수 없는 정도이다. 表面擴散研究 方法에는 ① 同位元素에 의한 tracer 方法, ② 物質傳達에 의한 方法 (grain boundary grooving<sup>9)</sup> 및 scratch smoothing<sup>10)</sup> 방법) 등이 있었으며 前者의 경우에는 試料取扱上; 그리고 後者の 경우에는 試料製造上; 어려운 점이 많은 것을 알았다.

本 研究에서는 酸化物觸媒特性研究의 일환으로 燒結

方法에 의하여 Ni, NiO, CuO, Cu<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 表面擴散係數를 測定하고 기왕의 研究結果와 比較檢討하였다.

#### 2. 實驗

##### 2-1 試料

NiO, CuO, CoO: 이들의 精製鹽 (G. R)을 500°C 정도에서 熱分解시킨 다음 다시 공기 중에서 600°C로 20 시간 熱處理하여 酸化物을 얻었으며 平均徑에 의한 粒徑은 대략 32 μm (NiO), 65 μm (CuO), 및 28 μm (CoO) 이었다.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 高純度 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (25 μm), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (45 μm) (Shinko cooperation)를 공기중에서 500°C로 熱處理한 후 使用하였다.

Ni: 一級 (島久藥房 Co. Ltd.) 金屬니켈을 300°C에서 熱處理하여 使用하였다.

##### 2-2 實驗方法

試料粉體를 5 mm × 3 mm 程度의 Pellet으로 加壓成

型(0.5 ton 으로 加壓) 한 후 열충격을 방지하기 위하여 400°C 정도로 熱處理한 시편을 백금도가니에 넣어 溫度調節器가 부착된 電氣爐內에서 燒結시키면서 적당한 時間간격으로 꺼내어 micrometer(10<sup>-4</sup>mm 까지 測定 가능)로 收縮量을 測定하였다. Ni의 경우에는 (300°C에서 전처리) 질소가스 분위기에서 燒結하였다.

### 3. 理論

粉體의 粒徑分布와 形狀에 의한 영향을 무시하고 體積擴散과 表面擴散의 영향을 그러했을 때 neck 體積變化率은

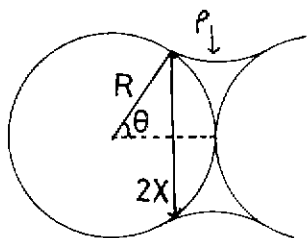


Fig. 1 Sintering Geometry

$$\frac{dV}{dt} = \frac{2\pi r}{kT} r\Omega \left( D_v + \frac{\partial D_s}{\rho} \right) \dots\dots\dots(1)$$

로 주어진다.

한편 Kuczynski<sup>11)</sup>의 燒結모델에서

$$V = \pi x^2 \rho, \quad \rho = \frac{x^2}{2R}, \quad \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{x^2}{2R^2} \dots\dots\dots(2)$$

이코 식 (1)에 식 (2)를 代入하고 정리하면

$$\left( \frac{\Delta L}{L_0} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{d}{dt} \left( \frac{\Delta L}{L_0} \right) = K_v \left( \frac{\Delta L}{L_0} \right) + K_s \dots\dots\dots(3)$$

로 된다. 여기서

$$K_v = \frac{r\Omega}{\sqrt{2}} \frac{D_v}{R^3 kT}, \quad K_s = \frac{r\Omega}{\sqrt{2}} \frac{\partial D_s}{R^4 kT} \dots\dots\dots(4)$$

이다.

또한

$$K_s/K_v = \frac{\partial D_s}{D_v R} \dots\dots\dots(5)$$

이므로

$$D_s = \left( \frac{K_s}{K_v} \right) \left( \frac{R}{\partial} \right) D_v \dots\dots\dots(6)$$

와 같이 쓸 수 있다.

식 (3)에 의하여 實驗에서 얻은 結果로부터

$\left( \frac{\Delta L}{L_0} \right)^{\frac{2}{3}} \left( \frac{\Delta L}{L_0} \right)$  대  $\left( \frac{\Delta L}{L_0} \right)$ 을 plot하여 주어진 直線의 斜率과 기울기로부터 ( $K_s/K_v$ )를 구하고 식 (6)에 의하여 表面擴散係數  $D_s$ 를 계산하였다.

### 4. 結果 및 考察

일정한 溫度로 조절된 電氣爐內에서 Ni, NiO, CuO, CoO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Pellet를 燒結시킨다음 電氣爐로

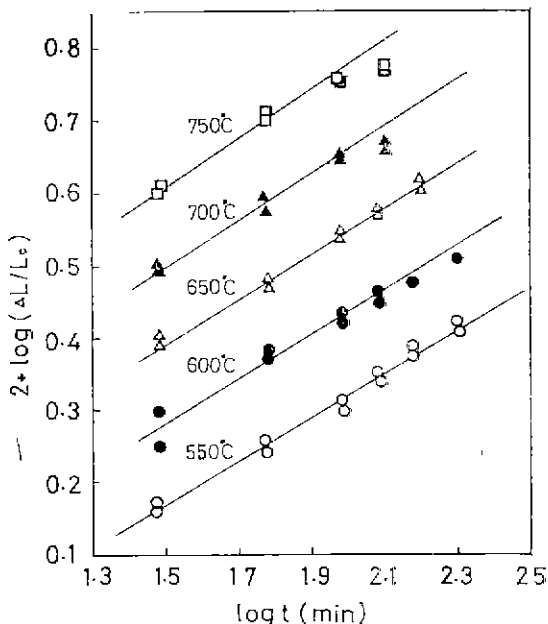


Fig. 2 Plots of shrinkage ( $\Delta L/L_0$ ) versus time(t) for the sintering of Ni at a nitrogen atmosphere

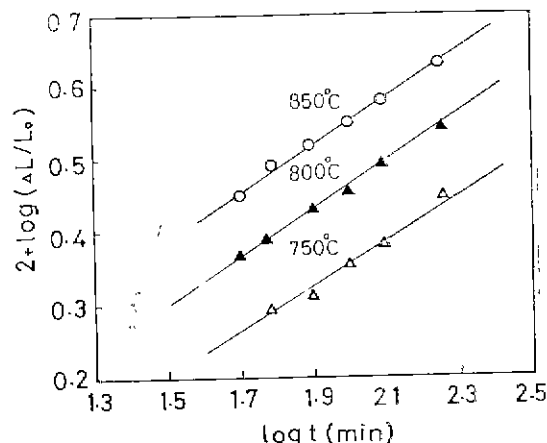


Fig. 3. Plots of shrinkage ( $\Delta L/L_0$ ) versus time(t) for the sintering of NiO in air.

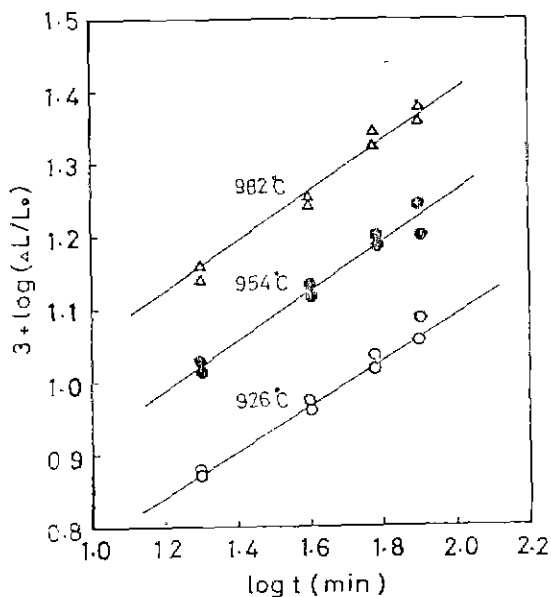


Fig. 4. Plots of shrinkage ( $\Delta L/L_0$ ) versus time( $t$ ) for the sintering of CuO in air.

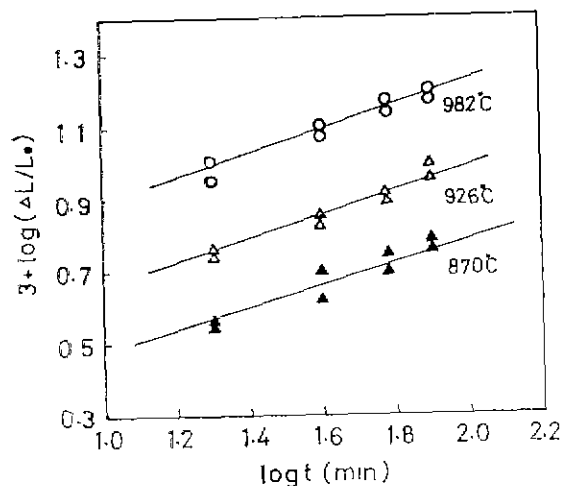


Fig. 5. Plots of shrinkage ( $\Delta L/L_0$ ) versus time( $t$ ) for the sintering of CoO in air

부터 이들 시편을 꺼내어 micrometer로 燒結時間에 따른 收縮量( $\Delta L/L_0$ ) 測定하고  $\log(\Delta L/L_0)$  대  $\log t$ 를 燒結溫度에 따라 plot 하였다 (Fig 2~7).

Fig. 2는 질소가스 분위기 중에서 금속니켈을 550°C에서 750°C까지의 溫度範圍에서 燒結한 結果이며 Fig. 3에서 Fig. 7까지는 空氣中에서의 燒結結果이다.

Fig. 2~7의  $\log(\Delta L/L_0)$  대  $\log t$ 의 關係에서 보던

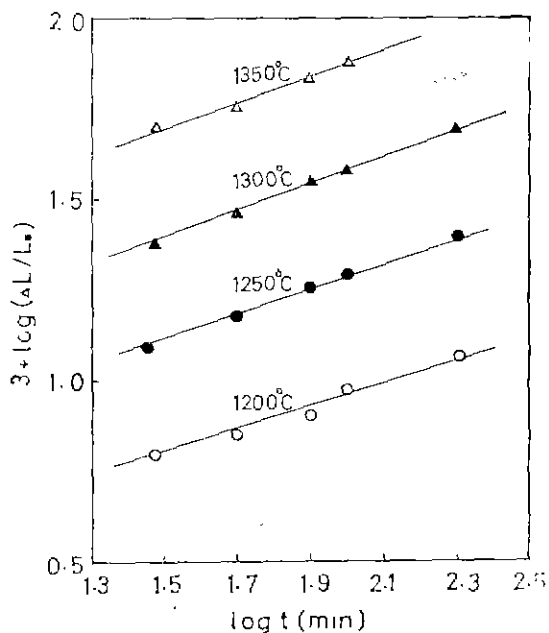


Fig. 6. Plots of shrinkage ( $\Delta L/L_0$ ) versus time( $t$ ) for the sintering of  $Al_2O_3$  in air.

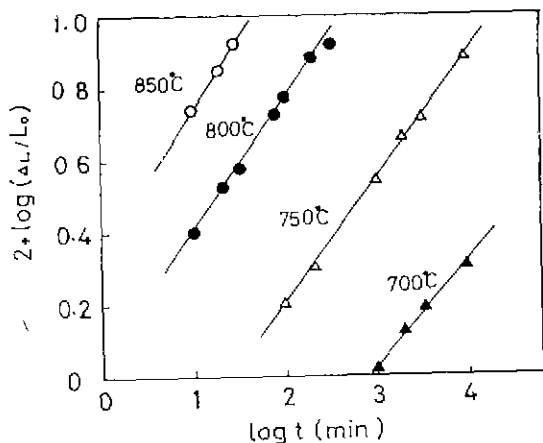


Fig. 7. Plots of shrinkage ( $\Delta L/L_0$ ) versus time( $t$ ) for the sintering of  $Fe_2O_3$  in air.

비교적 좋은 直線性을 나타내고 있음을 알았다. 또한 이들 直線의 기울기는 平均 0.34 정도였으며 溫度의 증가에 따라 약간 증가하는 경향을 나타내고 있었다.

燒結時間에 따른 收縮量 ( $\Delta L/L_0$ )와 Fig. 2~7에서의 結果로부터 얻은 收縮量과 燒結時間과의 關係로부터

$(\frac{\Delta L}{L_0})$ 를 구하여  $(\frac{\Delta L}{L_0})^2$  대  $(\Delta L/L_0)$ 과의

關係를 식 (3)에 의하여 plot 한 結果를 Fig. 8에 표시

하였다. Fig. 8에서 보면 비교적 좋은 직선을 나타내고 있는 것을 알았으며 이 결과는 本實驗에서 제시한 식 (3)이 燒結速度式으로써 잘 적용될 수 있음을 의미하는 것으로 고려된다. Ni, NiO, CuO, CoO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대하여 Fig. 8과 같이 plot 하고 그 結果의 直

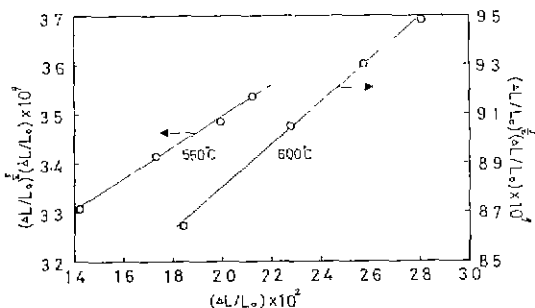


Fig. 8. Plots of  $\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^{5/2}$  versus shrinkage  $(\Delta L/L_0)$  for The sintering of Ni at a nitrogen atmosphere.

Table 1.  $(K_s/K_v)$  obtained from sintering results at various temperatures

sintering materials	$K_s/K_v$	T(°K)
Ni	$3.12 \times 10^{-1}$	823
	$1.10 \times 10^{-1}$	873
	$3.63 \times 10^{-2}$	923
	$1.75 \times 10^{-2}$	973
	$4.15 \times 10^{-3}$	1023
NiO	$1.01 \times 10^{-1}$	1023
	$4.49 \times 10^{-2}$	1073
	$2.82 \times 10^{-2}$	1123
CuO	$1.38 \times 10^{-2}$	1199
	$1.62 \times 10^{-2}$	1227
	$1.40 \times 10^{-2}$	1255
CoO	$1.23 \times 10^{-2}$	1143
	$9.11 \times 10^{-3}$	1199
	$8.34 \times 10^{-3}$	1255
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$3.42 \times 10^{-2}$	1473
	$2.40 \times 10^{-2}$	1523
	$1.12 \times 10^{-3}$	1573
	$7.87 \times 10^{-3}$	1623
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$7.84 \times 10^{-2}$	973
	$2.11 \times 10^{-2}$	1023
	$1.29 \times 10^{-2}$	1073
	$5.73 \times 10^{-3}$	1123

線으로부터 절편과 기울기를 구하여 Table 1에  $(K_s/K_v)$ 로 表示하였다.

tracer 方法에 의하여 측정된 Ni, NiO, CuO, CoO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 體積擴散係數<sup>12)</sup>와 燒結方法에 의하여 얻은 Table 1의 資料를 利用하여 식 (6)으로부터 表面擴散係數 (D<sub>s</sub>)를 계산하였다. 이와 같이 하여 구한 表面擴散係數 (D<sub>s</sub>)의 Arrhenius plot (Fig. 9)로부터 活性化에너지와 frequency factor를 구하여 Table 2에 表示하였다.

Table 2. Surface diffusion coefficients obtained from sintering results

sintering material	D <sub>so</sub> (cm <sup>2</sup> /sec)	E(kcal/mol)
Ni	$1.84 \times 10^{-4}$	35.0
NiO	$1.84 \times 10^{-5}$	26.1
CuO	$6.38 \times 10^{-1}$	22.1
CoO	$3.70 \times 10^{-2}$	25.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$1.09 \times 10^{-2}$	68.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$5.02 \times 10^1$	62.6

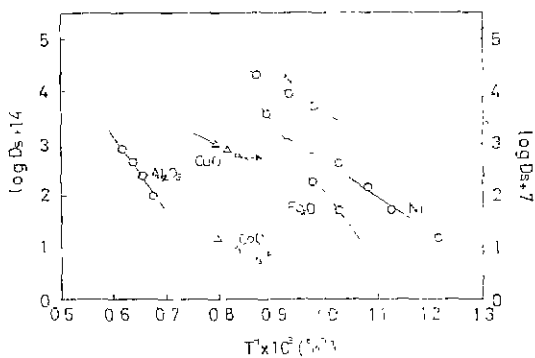


Fig. 9. Arrhenius plots of surface diffusion coefficients

Table 2에서 보면 금속니켈의 진소분위기 중에서의 表面擴散活性化에너지는 약 35 kcal/mol 이었으며 Mills<sup>10)</sup> 등의 수소분위기 중에서의 47.5 kcal/mol과 진공중에서의 35.6 kcal/mol과 비교하면 비교적 잘 일치하는 結果라고 보며 體積擴散活性化에너지<sup>13)</sup> 66.5 kcal/mol과 비교하면  $E_s/E_v \approx 0.5$ 임을 알았다. NiO의 경우 表面擴散活性化에너지는 26.1 kcal/mol 정도였으며 文<sup>14)</sup> 등의 NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系 表面反應活性化에너지 22 kcal/mol 및 Komatsu<sup>14)</sup> 등의 21 kcal/mol과 비교하면 실험오차 범위내에서는 잘 일치한다고 본다. 역시  $E_s/E_v \approx 0.6$  정도임을 알았다. CuO의 경우 本實驗에서 얻은 表面擴

散活性化에너지는 22.1 kcal/mol 정도였고 CoO 경우에는 25.1 kcal/mol 정도였으나 他研究者들의 실험결과가 없어 비교할 수 없었다. 또한 CuO 및 CoO에 대한  $E_s/E_v$ 는 약 0.6 정도였다.  $Al_2O_3$ 의 경우 본 實驗에서 얻은 表面活性化에너지는 68.1 kcal/mol 정도였으며 Robertson<sup>9)</sup> 등에 의한 gain boundary grooving 方法에 의하여 얻은 75 kcal/mol 과 Komatsu<sup>14)</sup> 등의 64 kcal/mol 을 비교하면 역시 잘 일치함을 알 수 있었다.

$E_s/E_v \cong 0.6$  정도였다.  $Fe_2O_3$ 의 경우 活性化에너지는 62.5 kcal/mol 정도였으며  $E_s/E_v \cong 0.6$  정도였다.

이상과 같이 비교 검토해 본 結果 본 實驗에서 얻은 實驗結果는 실험오차 범위내에서 비교적 정확한 값임을 알았으며 따라서 燒結速度式 (3)이 잘 적용될 수 있음을 알았다. 한편  $E_s/E_v \cong 0.6$ 은 이론적으로 예측되는 값<sup>15)</sup> ~ 0.7과 대단히 가까운 값을 알았다.

#### 4. 結 論

1. 結論燒結方法에 의하여 表面擴散係數를 比較的 간단히 測定할 수 있음을 알았으며  $E_s/E_v \cong 0.6$  정도임을 알았다.

2. 本 實驗에서 求한 表面擴散係數  $D_s$  ( $cm^2/sec$ )는 다음과 같았다.

$$\begin{aligned} D_s(Ni) &= 1.84 \times 10^{-4} \exp(-35,000/RT) \\ D_s(NiO) &= 1.84 \times 10^{-5} \exp(-26,100/RT) \\ D_s(CuO) &= 6.38 \times 10^{-1} \exp(-22,100/RT) \\ D_s(CoO) &= 3.70 \times 10^{-2} \exp(-25,100/RT) \\ D_s(Al_2O_3) &= 1.09 \times 10^{-2} \exp(-68,100/RT) \\ D_s(Fe_2O_3) &= 5.02 \times 10^{-1} \exp(-62,600/RT) \end{aligned}$$

감사

이 研究는 문교부 학술연구조성비에 의하여 행해진 것으로 문교부 關係諸位에 심심한 감사를 드립니다.

#### Nomenclature

$D_s$	surface diffusivity ( $cm^2/sec$ )
$D_v$	volume diffusivity ( $cm^2/sec$ )
$E_s$	activation energy of surface diffusion (kcal/mol)
$E_v$	activation energy of volume diffusion (kcal/mol)
$k$	Boltzmann constant (erg/atom deg)
$\Delta L/L_0$	shrinkage (-)
$R$	average particle dia. (cm)
$T$	temperature ( $^{\circ}K$ )
$t$	time (min)
$V$	neck volume ( $cm^3$ )

$\delta$	thickness of surface (cm)
$\tau$	surface tension (erg/ $cm^2$ )
$\rho$	radius of neck curvature (cm)
$\Omega$	volume of diffusion atom ( $cm^3/atom$ )

#### Reference

1. W. W. Mullins. Theory of Thermal Grooving, *J. Appl. Phys.*, **28**, 339 (1957)
2. W. W. Mullins, Flattening of a Nearly Plane Solid due to Capillary, *J. Appl. Phys.*, **30**, 77 (1959)
3. W. Rudzinski and M. Jaroniec, Adsorption on Heterogeneous Surfaces. *Surface Sci.*, **42**, 552 (1974)
4. W. L. Winterbottom, Application of thermal Desorption Methods in studies of Catalysis, *Surface Sci.*, **36**, 205 (1973)
5. J. B. Butt, Progress Toward the a Priori Determination of Catalytic Properties *AIChE.*, **221**(1976).
6. S. K. Moon and W. Komatsu, Concurrent Measurement of Surface and volume diffusion coefficients in the Ni-Al spinel formation reaction, *Z. Physik Chem. Neue Folge*, **89**, 47 (1974).
7. A. I. Michaels, G. M. Pound and F. F. Abraham, Monte Carlo Simulation of the kinetics of heterogeneous nucleation, *J. Appl. Phys.*, **45**, 9 (1974).
8. H. Helfmeier and M. F. Kniepmeier, Diffusion of Copper in Nicked Single Crystals, *J. Appl. Phys.*, **41**, 3202 (1970).
9. W. M. Robertson and R. Chang, *Material Science Research*, **3**, 49(1966), Plenum Press, New York)
10. B. Mills, P. Douglas and G. M. Leak, Surface Self-Diffusion of Nicked, *Trans AIME*. **245**, 1291 (1969)
11. G. C. Kuczynski, Self-Diffusion in Sintering of Metallic Particles, *Trans. AIME*, **185**, 169 (1949).
12. Y. Oishi and K. Ando, Diffusion, *Kagaku Sosetsu*, No. 9, 31 (1975) (Tokyo Univ., Press)
13. A. R. Wazzan, D. Tung and L. B. Robinson, Diffusion of Silver into Nickel Single Crystals, *J. Appl. Phys.*, **42**, 5316 (1971)
14. W. Komatsu and T. Shimodaira, *Kagaku Sosetsu*, No. 9, 237 (1975) (Tokyo Univ., Press)
15. P. G. Shewmon. Diffusion in Solid, P.P. 186 (1963) (McGraw-Hill Book Co)