

Daehan Hwahak Hwoejee
Vol. 10, Number 4 1966
Printed in Republic of Korea

Specpure Nickel 의 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 $500^{\circ}\sim 800^{\circ}\text{C}$ 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 $E_{act}=35.4 \text{ Kcal/mole}$.

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 nickel 의 酸化에 대하여 大氣中에서와 各種 酸素壓力下, $500\sim 800^{\circ}\text{C}$ 에서 石英製 微量天秤을 使用하여 그 速度를 測定하였다.

Nickel 的 速度常數는 parabolic rate law 에 의하여 계산하였다. 活性化 에너지는 Arrhenius 式에 의하여 구하였으며 $\Delta E^*=35.4\pm 1.5 \text{ Kcal/mol}$ 을 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 Nickel 的 酸化機構는 Oxide Film에 용해되어 과잉으로 存在하는 酸素에 의해 서 形成된 陽이온 Vacancy (空位)에 依存한다는 結論에 도달하였다.

I. 緒 論

Nickel 的 酸化에 관한 研究는 copper 的 경우와 함께 Wagner 이래 극히 많은 論文이 發表되어 왔지만 각각 그 條件에 따라 또한 實驗方法에 따라 차이가 있다. Wagner 와 Grünerwald⁽¹⁾는 Ni-oxidation 에 관한 初期研究에서 copper 에서와 단찬가지로 parabolic rate law 가 成立된다고 報告하였으며 이러한 酸化過程은 NiO 의 酸化物을 통한 nickel ion 的 vacancy exchange 에 의한다고 說明하였다. 그 후 Moore 및 Lee⁽²⁾와 Gulbransen 및 Andrew⁽³⁾ 등에 의한 研究에서 Ni-oxidation 은 1000°C 內外에서 parabolic law 에 따른다는 結果를

*카톨릭 의과대학

얻었다. Wagner 에 의하면 Ni-oxidation 的 경우 rate constant K_p 는 壓力 依存度가 $P_{O_2}^{1/6}$ 입을 理論的으로 提示하였으나 Moore 및 Lee⁽²⁾는 1000°C 에서 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 NiO 에 대한 electrical conductivity 연구에서 Mitoff⁽⁴⁾는 NiO/O interface 에서 cation vacancy 농도는 $P_{O_2}^{1/6}$ 에 비례함을 實驗적으로 입증하였으나 Baumback 는 $P_{O_2}^{1/4}$ 이란 상이한 결과를 보여주었다. 본 연구에서는 specpure nickel 的 산화에 대한 實驗치를 얻어 몇 가지 이론적인 부분을 탐구하고자 한다. 즉 비교적 低溫인 $500\sim 800^{\circ}\text{C}$ 범위에서 산화과정(공기중 및 여러 P_{O_2} 에서) 이 Wagner 가 개척한 포물선속도식(parabolic rate law)에 따르느냐

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.

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

II. 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 0.05mm 까지 detect 할 수 있는 것을 사용하여 测定하였다. microbalance의 deflection sensibility는 4×10^{-4} g/mm ~ $1 \cdot 3 \times 10^{-4}$ g/mm였다.

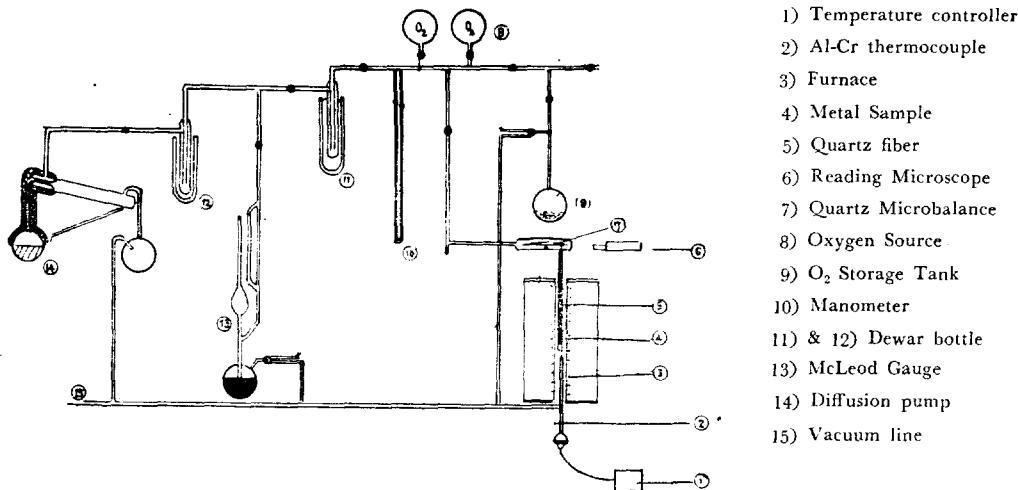


Fig. 1 Vacuum microbalance assembly for oxidation of metal

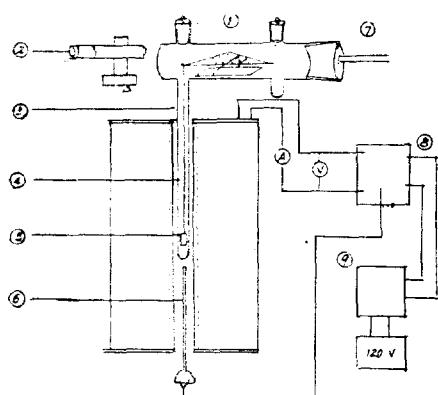


Fig. 2 Schematic drawing of oxidation apparatus

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

分光化學的인 순수한 nickel rod (dia 0.5cm)를 끓어 abrasive paper에 갈아서 두께 0.1mm의 foil을 만들었다. etching 한 후 이 sample을 absolute ethanol에 보관하고 사용할 때 acetone으로 닦은 후 dil-HNO₃으로 etching 하고 중류수로 씻었다. Sample을 전조한 후 10⁻⁶mmHg 700°C에서 3시간 annealing 하였다. 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

- 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) Powerstatt

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

III. 驗實驗結果

酸化부식에 관한 Wagner theory (拋物線法則)에 의

하면 金屬의 oxide 를 형성할 경우 film thickness X 는
 $X^2 = 2k_p \cdot t$ [$dx/dt = k_p/t$ 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)

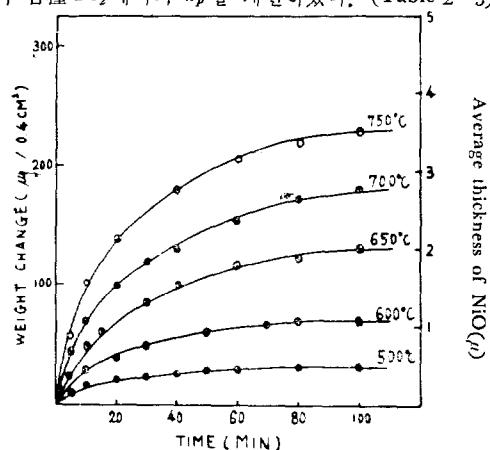


Fig. 3 Oxidation rate curve for nickel at variable temperature

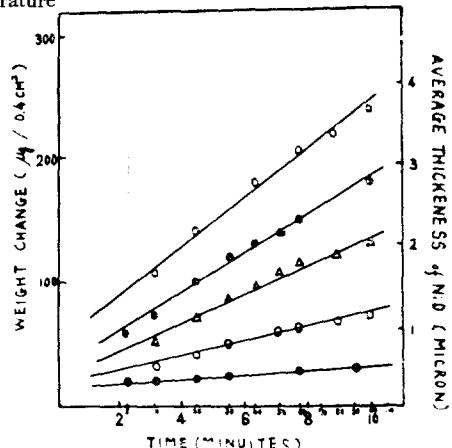


Fig. 4 Oxidation rate curve plotted according to the Eq. $X = \sqrt{2k_p} \cdot \sqrt{t}$

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)	$1/T \times 10^4$	$k_p (\text{cm}^2/\text{sec})$	$-\log k_p$
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

$$k_p = Ae^{-E_{act}/RT}$$

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

에서 $\log k_p$ vs $1/T$ 를 plot (Fig. 5) 하여
 $E_{act} = 35.42 \pm 1.5 \text{kcal/mol}$

를 얻었다.

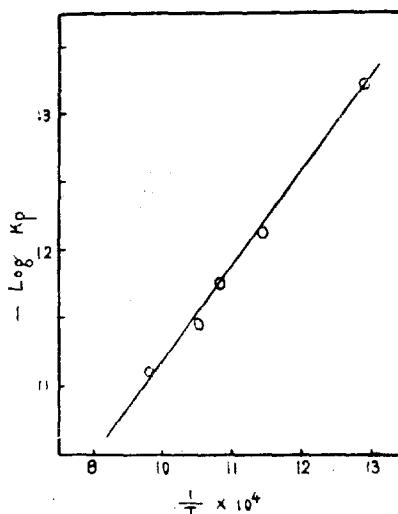


Fig. 5 Determination of the $E_{act.}$ for NiO formation

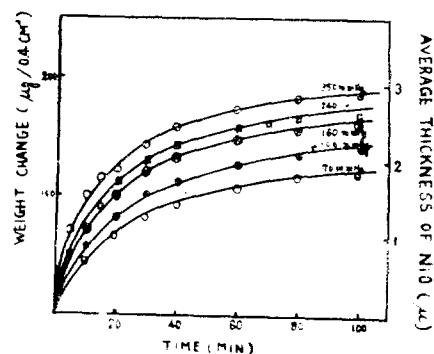


Fig. 6 Oxidation rate with variable oxygen pressure at 700°C

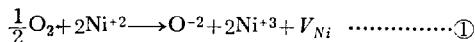
산화속도의 P_{O_2} 의존성을 검토하기 위하여 Fig. 6 과 같이一定 溫度에서 P_{O_2} 를 바꾸어 가면서 속도를 측정하였다. Parabolic rate constant k_p 를 $k_p \propto P_{O_2}^n$ 로서 表示한다면 $n=0.204 \pm 0.00233$ ($1/4.93$)의 값을 얻을 수 있다.

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. 점차 이 oxide film 은 두꺼워져가고 結局 金屬은 完全한 金屬酸化物로 变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 同時に thin film 的 形成, ii) oxygen-oxide 및 metal-oxide interface 에서의 reaction, iii) oxide 내에서 輸送現象으로 나눈다. 酸速度는 上記 ii) iii) 中 어느 것이 더 늦느냐에 따라 rate determining step 이 決定되며 oxide film 이 대단히 잡은 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. Grimeley⁽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 interface 에는 電氣二重層이 생겨 이로 인하여 酸化物 形成 mechanism 이 說明된다는 것이다.

NiO 은 nonstoichiometric compound의 代表적인 例이며 NiO 은 그 組成에 있어 과량의 酸素를 가지고 있는 것으로 알려지고 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} ion 이 形成되어 어느 程度 溫度를 높일 때 intrinsic defect 와 nonstoichiometric defect 가 同一한 結晶內에 생긴다. 이와 같이 NiO/O interface 에서 생긴 cation vacancy 的 濃度勾配에 의해서 vacancy 는 NiO 的 内部로擴散해 들어가서 Ni/NiO 的 interface 에서 消減한다고 생각하면 酸化速度常數 k_p 는 NiO/O interface 에서의 cation vacancy 的 濃度勾配에 의해서 많은 영향을 받게된다. 산화물의 外部와 内部 접촉면에서의 cation vacancy 농도를 f_1 , f_2 를 表示하고 vacancy 的 확산계수를 D 라고 表示한다면 parabolic rate constant는 다음과 같이 쓸 수 있다.

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

만일 $f_1 > f_2$ 이라면, $k_p = 2Df_1$ 과 같이 表示되어 D 와 f_1 에서 k_p 를 이론적으로 계산할 수도 있다. Ni 的 oxidation 的 경우엔 Ni/NiO/O₂ 的 system 을 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 빙기된다.

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

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

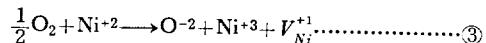
로써 表示되는데 $P_{O_2}^{eq}$ 는 1000°C에서 7.4×10^{-11} atm. 정도로 級으로 k_p 는 산소압력의 1/6 乘에 비례한다는 결론이다. 그러나 Moore 및 Lee⁽²⁾는 1000°C에서 k_p 는 $P_{O_2}^{1/5.3}$ 에 비례한다는 실험적인 결과를 얻었고, 이것은 일가와 二價로 ionized 된 vacancy 형성에 기인된다고 설명한바 있다. 최근 J. P. Baur⁽¹⁰⁾와 그의 공동연구자들은 1000°C~1200°C, 6.3×10^{-3} ~20 atm range에서 k_p 는 $P_{O_2}^{1/5}$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

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

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

即 excess oxygen 은 oxide 내에 dissolve 되어 (1)식과 더불어



과 같이 되며 이와 같이 형성된 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以上인 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 form으로써 表示되나 첫단계가 둘째단계 보다 훨씬 빠르다고 結論지었고 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 두 가지의 consecutive parabolic relation 이 있으나 1000°C 이상에서는 단지 한 가지 relation 으로 써 표현할 수 있음을 발표하였다. Philip 은 800°~1400°C 와 1000°C~1400°C 에서의 산화과정에서 $E_{act} = 24$ or 49 kcal/mole 로 두 가지의 data 를 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. Philips 의 24kcal/mole 은 매우 적은 값을 얻었지만 Table 5에서 보는 바와 같이 Ni-metal 의 impurity(99.95%)에서 오는 3價金屬의 영향이 아닌가 생각된다.

Ni-oxidation에서 구한 $E_{act}=35.42$ kcal/mole 은 (a) NiO 表面에서 O₂ molecule 이 absorption 되어 Nickel metal 과 反應할 수 있는 O-atom 상태로 split 되는 데 필요한 chemisorption energy ΔE_a , (b) vacancy creation에 必要한 ΔE_v 와 (c) cation vacancy에 의한 extrinsic diffusion에 필요한 ΔE_{ext} 의 합으로 볼 수 있다.

V. 結論

앞에서의 실험결과 및 考察을 통하여 아래에 몇 가지 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 $6.036 \times 10^{-14} \sim 7.9 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{sec}$ 이 었으며 또한 k_p 는 酸素壓力의 1/4.93 乘에 比例한다는 것을 알았다.

iii) 上記한 실현조건에서 $E_{act}=35.4\text{kcal}/\text{mole}$ 로써 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. 參考文獻

- (1) C. Wagner and K. Grunewald, *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.* **35**, 882 (1961).
- (5) F. S. Edward and R. R. Baldwin, *Anal. Chem.* **23**, 357 (1951).
- (6) T. Moeller, a comprehensive Treaties Inorg. and Theoretical chemistry, V. 86 pp. 346.
- (7) T. B. Grimely, Chemistry of the solid state, pp. 336. Academic Press., London (1955).
- (8) C. Wagner and K. Grunewald, *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**, 1330 (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).