

H₂-CO₂중에서 FeAl₂O₄의 생성기구와 CO₂ 중에서의 거동(I)

이홍림 · 강명구

연세대학교 공과대학 요입공학과

(1982년 9월 9일 접수)

Formation of FeAl₂O₄ in H₂-CO₂ and its behavior in CO₂ (I)

Hong-Lim Lee and Myung-Koo Kang

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received Sept. 9, 1982)

ABSTRACT

FeAl₂O₄ was formed from the starting material of Fe₂O₃ and Al₂O₃ by controlling the oxygen partial pressure using H₂-CO₂ gas mixture, over the temperature range of 800~1200°C. The formation mechanism of FeAl₂O₄ was found to be a second order chemical reaction, and the activation energy of formation was observed as 39.97 kcal/mole. Vaporization behavior of FeAl₂O₄ under CO₂ atmosphere was observed over the temperature range of 800~1200°C. FeAl₂O₄ was vaporized by a second order chemical reaction and the activation energy was found to be 21.8kcal/mole. Electrical conductivity of FeAl₂O₄ was also measured.

1. 서 론

Fe₃O₄의 좋은 전기 전도성과 FeAl₂O₄의 좋은 내화성의 결합은 MHD 발전기에서의 전극물질로서 아주 유용한 스피넬 고용체를 만드는 것으로 알려져 있어 이에 대한 연구가 요구되고 있다^{1,2,3}. FeAl₂O₄는 Fe+Fe₃O₄+Al₂O₃를 적당한 비율로 혼합함에 의해서 합성할 수 있다⁴. FeAl₂O₄와 Fe₃O₄의 고용체는 수용액으로부터 연속적인 재결정에 의해서 순수화 시킨 암모늄 명반(ammonium alums)의 분해에 의해서 준비 되어진 미세분말의 고용체로부터 hot pressing하여 만들 수가 있다⁵. 본 연구에서는 Fe₂O₃와 Al₂O₃로부터 H₂-CO₂계의 혼합기체로 산소분압을 조절하며 1300°C에서 FeAl₂O₄를 제조했다. 그리고 FeAl₂O₄가 생성되기까지의 환경에 의한 증발반응 기구와 실제의 전극으로 사용되는 조건인 800~1200°C의 온도 범위에서 실제 사용기체중에 다량으로 존재하는 CO₂분위기 하에서의 FeAl₂O₄의 산화반응 기구를 밝혔다.

2. 실험

2.1 시료 및 시편제조

본 실험에 사용한 Fe₂O₃와 Al₂O₃는 일본산 특급시약을 사용하였으며 X선 분석을 해 본 결과 순수한 α-Fe₂O₃와 α-Al₂O₃임을 알았다. 이 Fe₂O₃와 Al₂O₃를 몰비 1:2로 혼합하여 유발에서 30분경도 잘 혼합한 후에 약 1.5g의 분말을 1800kg/cm²의 압력으로 가압성형하여 pellet 상의 시편을 제조하고 공기중에서 SiC를 발열체로 하는 전기로에서 1300°C에서 2시간 동안 소결 하였다. 소결 도중에 오염되었을 가능성이 있으므로 SiC 연마지로 표면을 연마 하였다.

2.2 실험장치 및 측정방법

Fig. 1에 나타낸 것처럼 반응로는 관상실리코너트를 발열체로 하는 전기로를 사용 하였으며 온도는 자동조절 장치에 백금 로툼 연전대 (pt-pt · Rh13%)를 연결하여 측정하였다. 발열체 내에 플라이트 반응관을 설치하고 그속에 제조된 pellet를 플라이트 보오트에 담아서 발열체 중심부에 위치 시켰으며 그 윗 부분에 열전대의 끝이 오도록 했다. 실험온도는 800~1200°C 범위이고 산소분압은 혼합가스 H₂-CO₂를 사용하여 조절할 수 있는데 Muan 등⁶의 이론에 의해서 산소분압과 CO₂/H₂의 비와의 관계를 온도를 매개변수로 하여 나타내면 Fig. 2와 같다. Kohl과 Stearn⁶은 산화철의 상

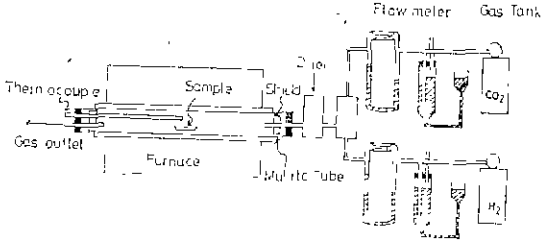


Fig. 1 Schematic view of experimental apparatus.

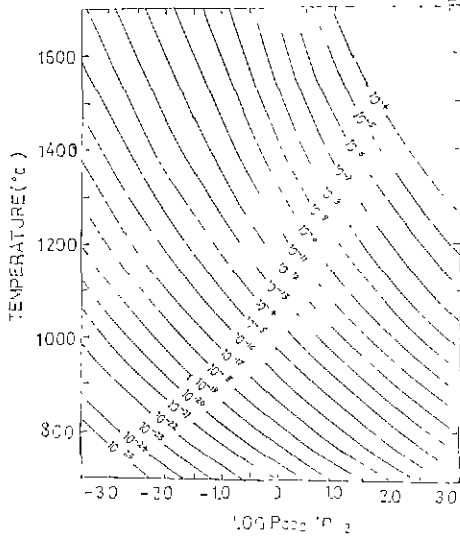


Fig. 2 Temperature dependence of oxygen partial pressure with the mixture ratio CO₂/H₂

Table 1. Oxygen partial pressure of Phase boundary

Phases	Oxygen Partial Pressure
Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄	Log PO ₂ = -24450/T + 14.072... (1)
Fe ₃ O ₄ /FeO	Log PO ₂ = -29960/T + 11.935... (2)
FeO/Fe	Log PO ₂ = -27950/T + 6.405... (3)

경계에 있어서 평형산소분압을 온도의 함수로 보고 한 바 있는데 이것을 Table 1에 나타내었다.

본 연구에서는 초기물질을 Fe₂O₃와 Al₂O₃로 하였기 때문에 FeO의 안정산소분압을 유지 시켜주어야 FeO·Al₂O₃가 생성하게 된다. Table 1과 Fig. 2로 부터 같은 온도에서의 FeO의 안정산소분압을 그렸을 때 H₂와 CO₂의 비가 1 : 1이 되면 800~1200°C의 온도범위에서 FeO의 안정산소분압이 될 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 혼합기체강치를 사용하여 H₂와 CO₂를 각각 1cm³/s의 유속으로 하여 실리카겔을 통과시켜 시료에

흘려 보냈다. 시료의 온도는 7°C/min의 속도로 승온을 하였으며 승온의 경우와 마찬가지로 냉각 때에도 H₂와 CO₂비를 1 : 1로 유지시켰다. 증발 반응물 측정에는 transpiration 법^{7,8)}을 사용하였으며 반응전후의 질량변화를 micro balance로 측정함으로써 Fe₂O₃가 FeO로 변화할 때 증발하는 산소량을 기준으로 하여 실제로 측정되는 질량감소의 비율을 구하여 이것을 반응물로 하였다.

또한 연소가스 중에는 CO₂가 다량 포함되어 있기 때문에 전극재료가 CO₂분위기 하에서 어떠한 거동을 나타내는 지를 연구할 필요가 있다. 따라서 Fe₂O₃와 Al₂O₃를 몰비 1 : 2로 혼합하여 만든 pellet을 H₂-CO₂ 분위기 하에서 1300°C에서 2시간 유지시켜 주어서 순수한 FeAl₂O₄를 만든 다음 X선으로 확인을 하였다. 그리고 이 시료에 CO₂를 1cc/s씩 흘려 보내면서 같은 온도에서 반응물을 측정하였다.

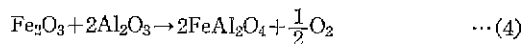
2.3 전기전도도 측정

같은 온도에서 5시간씩 유지시킨 시편에 대하여 전기전도도를 측정하기 위하여 표면을 연마하고 양면에 silver paste를 접착제로 하여 구리선은 부각한 다음 격의선 램프를 사용하여 10시간 정도 건조를 시켰다. 그런 다음 digital multimeter를 사용하여 상온에서 전기저항을 측정하여 전기전도도를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 분위기 기체와 자 산화철의 상물과의 관계

Table 1의 (2)식과 (3)식의 사이에 해당하는 산소분압값이 같은 온도에서 FeO의 안정산소분압에 해당한다. 따라서 이 범위의 산소분압을 유지시켜 주었을 때 초기물질 Fe₂O₃와 Al₂O₃는 다음식에 의해서 FeAl₂O₄로 변화하게 된다.



그리고 CO₂분위기의 각 실험온도에서의 산소분압값을 열역학 data⁹⁾를 사용하여 계산하여 Table 2에 나타내었으며 Fig. 3에 각 상들이 안정한 산소분압영역과 CO₂분위기중의 산소분압을 함께 나타내었다.

Table 2. Oxygen partial pressure of CO₂

T(°C)	PO ₂ (atm)
900	2.75 × 10 ⁻⁶
1000	1.25 × 10 ⁻⁵
1100	4.57 × 10 ⁻⁵
1200	1.40 × 10 ⁻⁴
1300	3.72 × 10 ⁻⁴

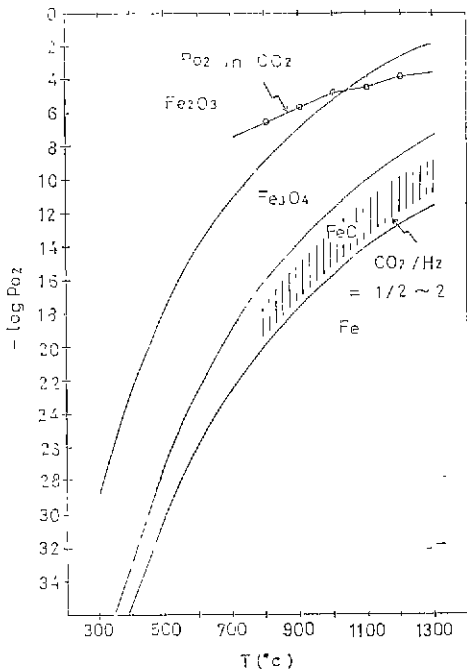
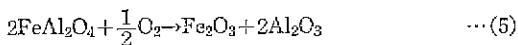


Fig. 3 Stable oxygen partial pressure of Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO and Fe

H₂와 CO₂의 비가 1 : 1일때의 산소분압은 FeO의 안정산소분압내의 빗금친부분에 해당하며 CO₂중의 산소분압은 800, 900, 1000°C에서는 Fe₂O₃의 안정산소분압내에 포함되어 있다. 1100, 1200°C에서는 Fe₃O₄의 안정장 영역내로 옮겨 가는 것을 알 수 있다. Table 1과 Table 2로부터 구해보면 1026°C 이하가 Fe₂O₃의 안정장 영역이고 그 온도 이상은 Fe₃O₄의 영역이 된다. 그리고 1935°C 이상이 되면 FeO의 안정산소분압이 된다. 한편 CO₂분위기 하에서 FeAl₂O₄가 산화 될때의 반응은 다음과 같이 쓸 수 있다.



3.2. H₂-CO₂ 분위기 하에서 FeAl₂O₄의 생성때의 반응기구

Fig. 4는 초기물질 Fe₂O₃와 Al₂O₃로부터 H₂-CO₂ 분위기 하에서 FeAl₂O₄로 변화 할 때의 반응률(%)을 나타낸 것인데 각 온도에서 1시간씩 육지 시켜 주었을 때의 반응률이다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 500~600°C에서 급격한 반응률의 증가를 보이고 있는데 이것은 Fe₂O₃가 Fe₃O₄로 변화 하고 있는 것으로 추측되

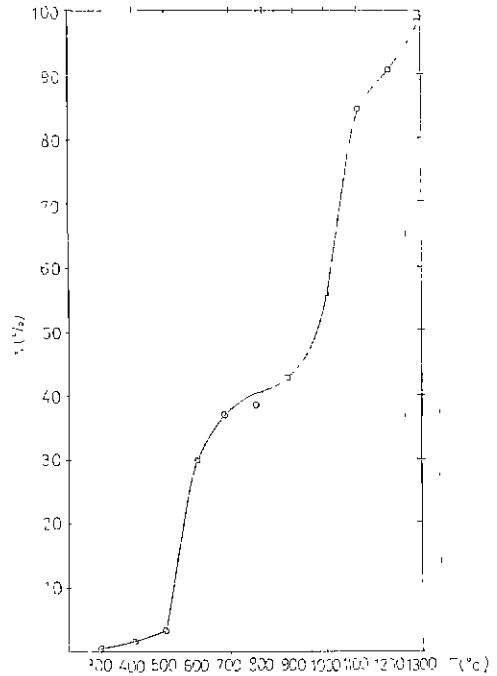


Fig. 4 Temperature dependence of conversion of formation of FeAl₂O₄

고 1000~1100°C 사이에서도 마찬가지 경향을 나타내고 있는데 이것은 Fe₃O₄로부터 FeO·Al₂O₃로의 환원을 나타내는 것으로 추측된다. 색깔의 변화로도 알 수가 있는데 처음에 빨간색이었던 것이 600°C에서는 검은색으로 변했고 1100°C에서는 옅은 녹색으로 변화했다. 그리고 1300°C에서 1시간 유지 시켜주었을 때의 시편은 98%까지의 반응률을 보임으로써 거의 순수한 FeAl₂O₄가 생성됨을 보이고 있는데 X선 분석 결과 순수한 FeAl₂O₄만이 생성하였음을 확인했다. Fig. 5는 각 온도에서 1~5시간에 걸쳐서 반응률을 측정 한 것인데 1200°C에서 5시간 유지 시켜 주었을 때도 98%까지의 반응률을 나타내고 있다. 반응기구를 밝히기 위해서 확산 및 1차계면화학 반응식에 대해서 plot 하였을 때는 매우 큰 오차를 보였고 2차계면화학 반응식

$$X/(1-X) = k \cdot t \quad \dots\dots(6)$$

에 대해서 plot 해본 결과 매우 잘 일치하고 있음을 보여주었는데 이것을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 7로부터 활성화 에너지 값을 구하면 39.97kcal/mol 이었다. FeAl₂O₄가 생성할 때 각 온도에서 5시간씩 유지시킨 시편의 X선회절 분석결과를 Fig. 8에 나타내었다.

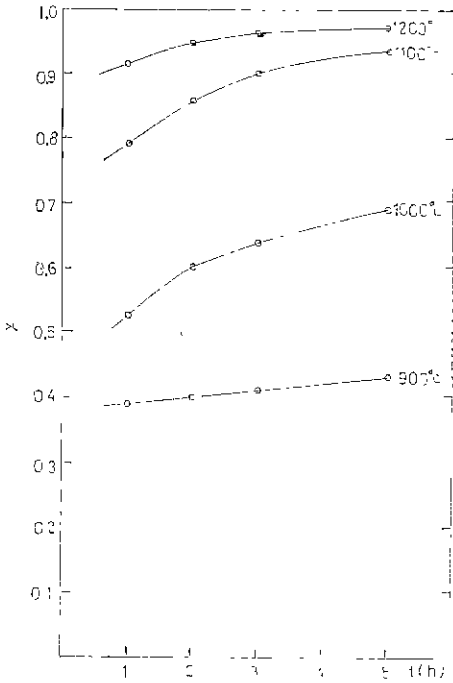


Fig. 5 Time dependence of conversion for

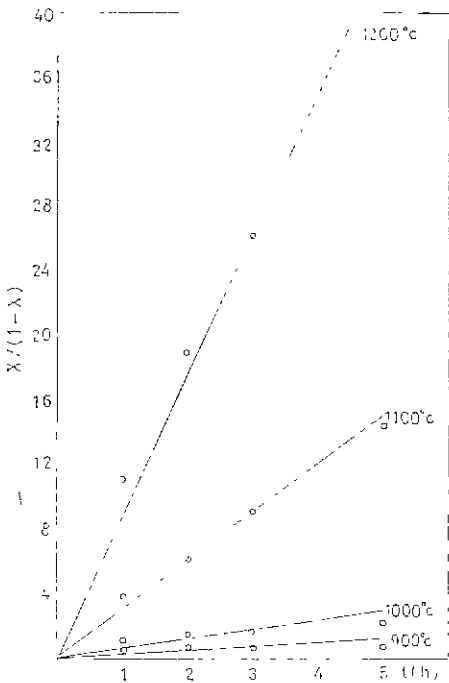
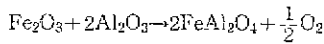


Fig. 6 Plot of $X/(1-X)$ vs time

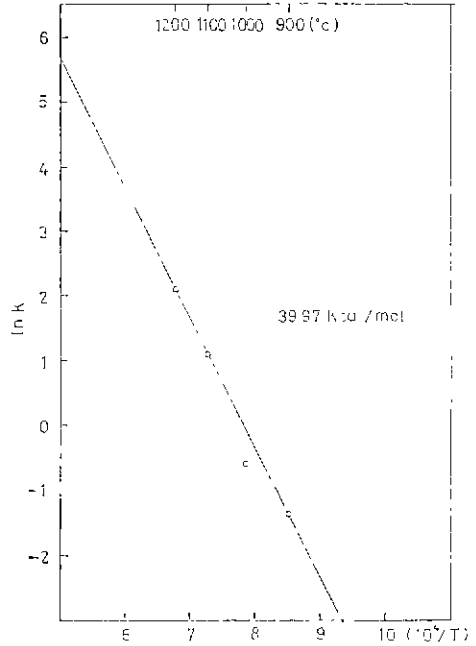


Fig. 7 Arrhenius plot of K

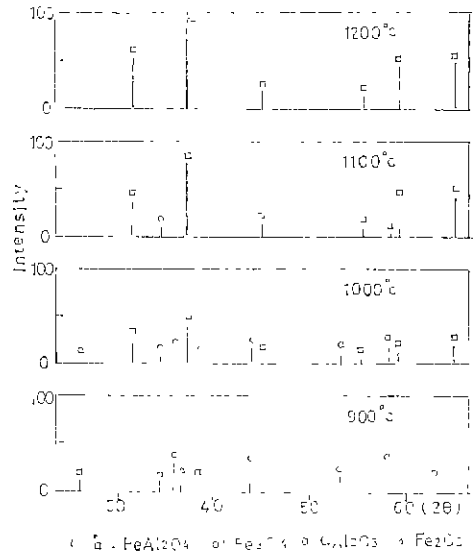


Fig. 8 X-ray diffraction pattern in $\text{CO}_2 + \text{H}_2$

FeAl_2O_4 는 1000°C에서 성기기 시작하여 1200°C에서는 완전히 FeAl_2O_4 만이 생성됨을 나타내고 있고 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 Fe_3O_4 는 온도가 올라감에 따라 점점 줄어들어 1100°C에서 아주 미세하게 남아있다. 그리고 900°C에

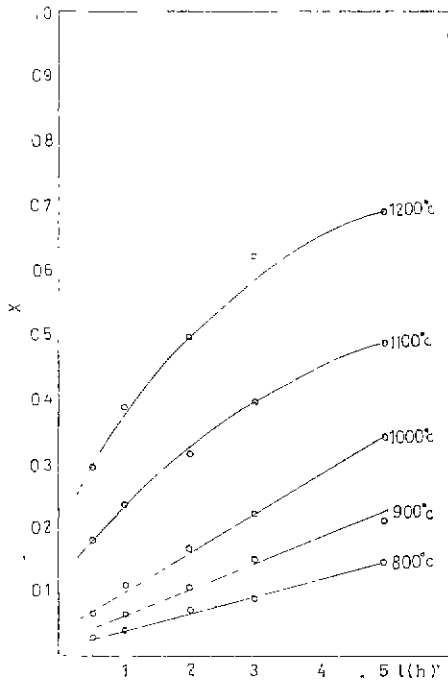


Fig. 9 Time dependence of conversion

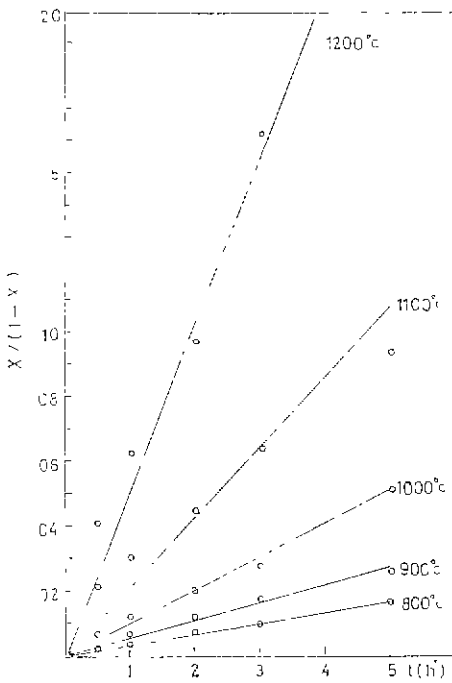
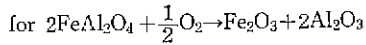


Fig. 10 Plot of $X/(1-X)$ vs time

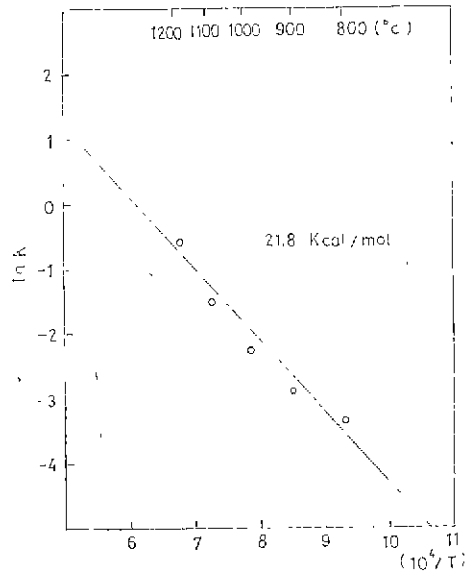
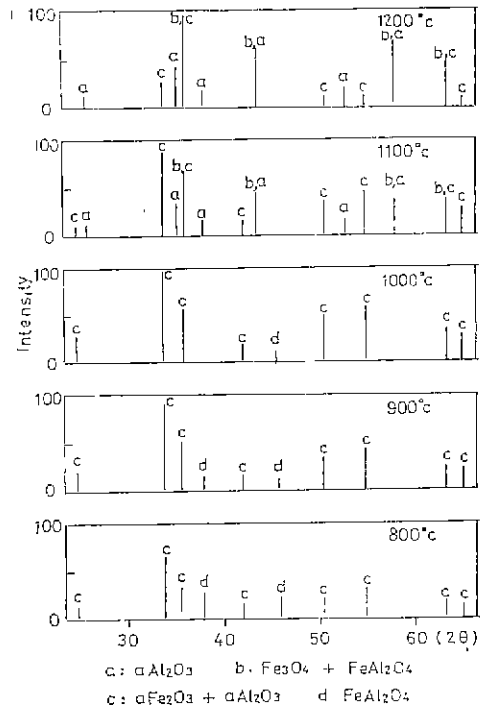


Fig. 11 Arrhenius plot of K



a: $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ b: $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeAl}_2\text{O}_4$
 c: $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3 + \alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ d: FeAl_2O_4

Fig. 12 X-ray diffraction pattern of FeAl₂O₄ in CO₂

서 미량의 Fe_2O_3 가 남아있음을 알 수 있다.

3.3 CO_2 분위기 하에서 $FeAl_2O_4$ 의 산화반응 기구

$FeAl_2O_4$ 의 CO_2 중에서의 거동을 살펴본 결과 Fig. 9와 Fig. 10에서 알 수 있는 바와 같이 $FeAl_2O_4$ 가 생성될 때의 반응기구와 마찬가지로 $FeAl_2O_3$ 를 CO_2 분위기 하에서 사용할 때 2차계면화학 반응이 지배하고 있음을 보여주고 있다. 이때 Fig. 11로부터 활성화에너지를 구하면 21.8kcal/mol의 값을 얻게 된다. Fig. 12는 CO_2 분위기 하에서 $FeAl_2O_4$ 가 산화될 때 각 온도에서 5시간씩 유지시킨 시편의 X선 분석결과이다. 온도가 올라감에 따라 $FeAl_2O_4$ 는 점점 줄어들고 $\alpha-Fe_2O_3$ 와 $\alpha-Al_2O_3$ 의 고용체가 1000°C에서 가장 많이 생겼다가 1100°C 부터는 줄어든다. 그리고 이 온도에서 Fe_3O_4 와 $FeAl_2O_4$ 의 고용체가 생성되며 $\alpha-Al_2O_3$ 가 역시 형성되기 시작한다. 이것은 Fig. 3의 산화철의 안정 산소분압 영역 곡선과 비교하다 보면 잘 일치함을 알 수 있다. 즉 1000°C까지는 Fe_2O_3 의 안정 산소분압내에 포함되기 때문에 1000°C까지 Fe_2O_3 와 Al_2O_3 의 고용체가 생성되며 1100°C 부터는 Fe_3O_4 의 안정상 내로 들어가기 때문에 Fe_2O_3 와 Al_2O_3 의 고용체는 줄어들기 시작하며 대신 Fe_3O_4 와 $FeAl_2O_4$ 의 고용체가 생성하기 시작하는 것이다. Fig. 12 내에서 b, c, b, a, 로 표시한 것은 peak가 겹친 것을 나타내고 있다.

3.4 전기전도도

Fig. 13은 $FeAl_2O_4$ 가 생성될 때의 전기전도도 측정결과를 나타낸 것이다. Fig. 13에서 보면 800°C에서 가장 높은 전기전도도를 나타내고 있는데 이것은 이 온도에서 Fe_3O_4 가 가장 많이 생성되었음을 알 수 있는 것이고 온도가 올라감에 따라서 Fig. 8에서 Fe_3O_4 의 X선 peak의 강도가 감소하는 것으로부터 알 수 있듯이 Fe_3O_4 가 줄어들며 따라서 전기전도도가 떨어지는 것으로 생각된다. Adler¹⁰⁾는 각 온도에서 Fe_3O_4 , FeO, Fe_2O_3 의 전기전도도를 측정하였는데 Fe_3O_4 의 전기전도성이 뛰어난 것을 나타내고 있다. FeO도 높은 전기전도도를 나타내지만 본 실험에서는 고용체의 형태로 나타났기 때문에 전기전도도가 계속 떨어지고 있다. Fig. 14는 $FeAl_2O_4$ 가 CO_2 분위기 하에서 산화될 때의 전기전도도를 나타내고 있는데 1000°C까지 Fe_2O_3 안정상 영역내에 있을 때는 $10^{-7}(\Omega cm)^{-1}$ 정도의 전기전도도를 나타내고 있던 것이 1026°C를 넘어 Fe_3O_4 의 안정상 영역내로 들어감에 따라서 전도도가 급격히 높아짐을 나타내고 있다.

4. 결 론

800~1200°C 범위에서 H_2-CO_2 분위기하에서 $FeAl_2$

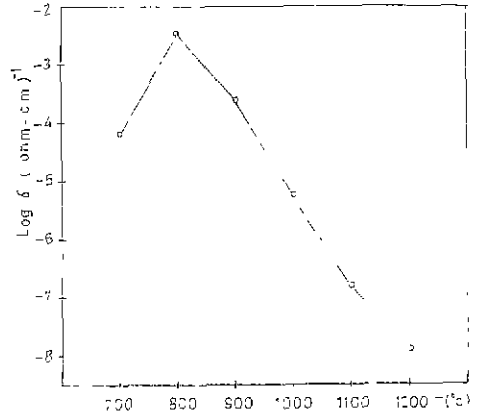


Fig. 13 Electrical conductivity for the formation of $FeAl_2O_4$ in CO_2-H_2

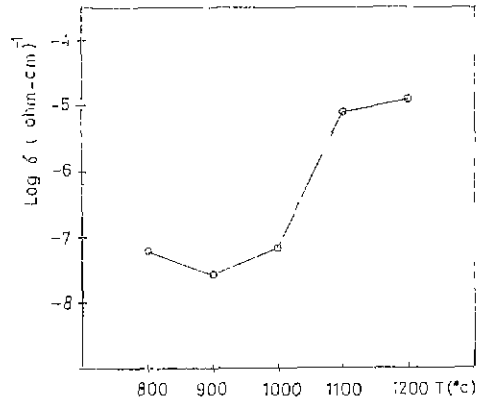


Fig. 14 Electrical conductivity of $FeAl_2O_4$ in CO_2

O_4 의 생성반응 기구와 CO_2 분위기 하에서 $FeAl_2O_4$ 의 산화반응 거동을 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다

1. $FeAl_2O_4$ 가 H_2-CO_2 중에서 생성될 때의 반응기구와 CO_2 분위기 중에서 $FeAl_2O_4$ 의 산화반응기구가 모두 2차계면화학 반응이라는 것을 알았다.
2. $FeAl_2O_4$ 의 생성반응에 대한 활성화에너지는 39.97 kcal/mol 이고 CO_2 중에서의 산화반응에 대한 활성화에너지는 21.8kcal/mol 이었다.
3. CO_2 중의 산소분압은 1026°C까지는 Fe_2O_3 의 안정 산소분압 이었다가 1026°C 부터 1935°C까지는 Fe_3O_4 의 안정 산소분압이 되며 이 온도 이상에서는 FeO의 안정 상 속으로 옮겨 가는데 Fe_3O_4 가 안정한 상을 이루는 조건에서 전기전도도의 값이 가장 높았다.

References

1. C. E. MEYERS, T. O. MASON, W. T. PETUSKEY, J. W. HALLORAN, and H. K. BOWEN, "Phase Equilibria in the System Fe-Al-O" *J. Am. Ceram. Soc.*, **63** (11-12) 659-663 (1980)
2. T. O. MASON and H. K. BOWEN, "Electronic Conduction and Thermopower of Magnetite and Iron Aluminate Spinel", *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(4) 237-242 (1981)
3. J. W. HALLORAN and H. K. BOWEN, "Iron Diffusion in Iron Aluminate Spinel", *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**(1-2) 58-65(1980)
4. A. PETRIC, K. T. JACOB, and C. B. ALCOCK, "Thermodynamic Properties of Fe₃O₄-FeAl₂O₄ Spinel Solid Solutions" *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** (11) 632-639 (1981)
5. A. MUAN and E. F. OSBORN, "Phase Equilibria Among Oxides Insteelmaking", Addison-Wesley Publishing Company Inc. (1965)
6. F. J. KOHL, C. A. STEARN, NASA. TMX-67980
7. T. SASAMOTO, K. NIZUSHIMA, and T. SATA, "Transpiration Study of the Reaction of Water Vapor with Barium Oxide" *Bul. Chem. Soc. Jap.*, **52**(7) 2127-2129 (1979)
8. H. L. LEE, C. E. KIM, "High Temperature Vaporization of High Melting Point Oxides" *HWAHAK KONGHAK* **16**(5) 333-340 (1978)
9. O. KUBASCHEWSKI and C. B. ALCOCK, "METALLURGICAL THERMOCHEMISTRY", International Series on Materials Science and Technology. **24** 378
10. KINGERY, BOWEN, and UHIMANN, "Introduction to Ceramics" A Wiley-Interscience Publication 867