

가열속도법에 의한 반응속도론 연구

박 영 수 · 양 광 규 · 김 용 태

한국인삼연구초연구소 재료연구실

Kinetic Study by Heating Rate Method

Y. S. Park, K. K. Yang, and Y. T. Kim

Korea Ginseng and Tobacco Research Institute, Seoul, Korea

(Received for Publication, September 13, 1982)

ABSTRACT

For evaluating kinetic parameters of various reactions and materials a straight-forward method has been studied by the variable heating rate method in DSC analysis.

Based on the linear relationship between the logarithm of the heating rate and reciprocal peak temperature, this method allows calculation of activation energy and the Arrhenius frequency factor by only one observation of the peak temperature versus the heating rate.

According to the D function, $D = -\ln P(x)/dx$, to $x (= \frac{E}{RT})$ we can calculate reasonably accurate activation energy, the Arrhenius factor and the rate constant, and predict half-life times of various materials from the kinetic calculation.

서 론

DSC (Differential Scanning Calorimetry) 가 속도론적 연구의 유용한 방법으로 발전하고 있다. 등온법은 비교적 정확한 속도론적 파라미터를 얻을 수 있는 반면 비등온법은 측정값의 처리가 간편할 뿐만 아니라 측정온도 범위가 넓어서 파라미터를 계속적으로 측정할 수 있는 이점이 있다.

비등온법에 관한 연구를 보면 Horowitz-Metzger의 근사법⁽⁸⁾, Coats-Redfern의 적분형⁽²⁾, Kissinger⁽¹⁰⁾, Doyle⁽³⁾, Flynn-Wall⁽⁵⁾, Ozawa^(13,14)의 미분형등이 열법분석 이론의 구간을 이루고 있다. 그러나 어느 한 방법도 모든 반응에 한결같이 만족될 수 없고 동일반응일지라도 같은 결과를 기대하기 어렵다. Freeman⁽⁶⁾은 그의 식에서 반응차수와 활성화에너지항을 분리하고 있어서

두 변수가 동시에 측정될 수 있으나 Sestak⁽¹⁸⁾의 지적과 같이 측정값의 처리가 복잡하고 반응차수의 오차가 12%로 크게 나타나고 있다.

Kissinger는 고령토(Kaoline)의 시차열법 분석에서⁽⁹⁾ 가열속도법을 적용하여 하나의 측정값, 반응온도로부터 활성화에너지와 아레니우스 잣음틀을 구할 수 있었다. Doyle의 $P(x)$ ⁽³⁾ 근사값을 이용하여 Ozawa는 DSC커브에서 가열속도의 대수값과 이에 대응하는 피크온도의 역수간에 선형 함수 관계가 성립함을 보고하였다.⁽¹²⁾ 속도론적 파라미터를 구하는 열법분석방법들^(2,3,6,7,15)이 비교 분석된 바^(1,4,7,15,17) 가열속도법으로 활성화에너지와 아레니우스 잣음틀을 동시에 계산할 수 있음을 확인하고 있다. Duswaldt⁽⁴⁾는 시료가 고체이고 또 그 열분해과정이 일차반응이라면 시료의 열분해가 용융이나 이성화 반응을 동반하지않는

한 가열속도법을 적용할 수 있다고 보고한 바 있다.

이 연구는 DSC 분석에 가열속도법을 적용하여 속도론적 파라미터를 구할 수 있는 신속하고 간편한 방법을 연구하고 옥살산칼슘-1 수화물의 탈수반응에 본 방법을 적용하여 활성화에너지와 아레니우스 잣음틀을 구하였다. 이들 파라미터로부터 속도상수를 계산하고 옥살산칼슘의 탈수반응에 대한 반감기를 예측할 수 있었다.

이 론

비등온과정에 대한 아레니우스형 속도식은

$$\frac{da}{f(a)} = -\frac{A}{\phi} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \dots\dots\dots (1)$$

로 표시되며 이 식에서 a, A, ϕ, E, R, T는 각각 시료의 반응한 물분률, 아레니우스 잣음틀, 가열속도, 활성화에너지, 기체상수, 그리고 절대온도이다. 일차반응에 대하여 f(a)는 da/dt=k(1-a)로 주어지며 k는 속도상수이다.

식(1)을 적분하여 대수를 취하면

$$F(a) = \int_0^a \frac{da}{f(a)} = \frac{AE}{R\phi} \left[\frac{e^{-x}}{x} - \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x} dx \right]$$

$$\log F(a) = \log \frac{AE}{R} - \log \phi + \log P(x) \dots\dots (2)$$

$$x : x = \frac{E}{RT}$$

$$P(x) : P(x) = \left[\frac{e^{-x}}{x} - \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x} dx \right]$$

보고된^(3,4,13) 바와 같이 logP(x)는 다음과 같다.

$$\log P(x) = -2.315 - 0.457x \dots\dots\dots (3)$$

식(3)을 식(2)에 대입하여 정리하면

$$\log \phi = -0.457 \frac{E}{RT} + \log \frac{AE}{R} - 2.315 - \log F(a) \dots\dots\dots (4)$$

식(4)에서 logAE/R, logF(a)는 온도에 대하여 상수이므로 [logϕ vs (1/T)]가 직선임을 알 수 있다.

식(4)를 온도에 대하여 미분하면

$$d \log \phi = -0.457 \frac{E}{R} d\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$E = \frac{-R}{0.457} \cdot \frac{d \log \phi}{d(1/T)} \dots\dots\dots (5)$$

식(5)에 따라 [logϕ vs (1/T)] 그래프에서 직선의 기울기로부터 활성화에너지를 구할 수 있다. 이를 식(6)의 반복과정에 적용하면 보다 정확한 활성화에너지를 얻는다.

$$E = \frac{2.303}{D} R \frac{d \log \phi}{d(1/T)} \dots\dots\dots (6)^{(3,4)}$$

식(6)의 D는 $D = -\ln P(x) / dx$ 로 정의되는 $x(x = \frac{E}{RT})$ 의 함수이다.

일차반응에 대한 아레니우스 잣음틀은 da/dt가 최대일 때의 T에서

$$A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = \frac{E}{RT^2} \frac{dT}{dt} \dots\dots\dots (7)$$

식(7)에서 dT/dt=ϕ이므로

$$A = \frac{\phi E}{RT^2} \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \dots\dots\dots (8)$$

식(8)에 의하여 아레니우스 잣음틀을 구한다.

식(6)과 식(8)은 같은 변수 ϕ, 1/T을 포함하고 있으므로 같은 측정값으로 동시에 활성화에너지와 아레니우스 잣음틀을 구할 수 있다.

위에서 계산한 활성화에너지 아레니우스 잣음틀을 가지고 식(9)를 이용하여 속도상수와 반감기를 구한다.

$$\left. \begin{aligned} k &= A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \\ t_{1/2} &= \frac{0.693}{k} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (9)$$

k : 속도상수

실 험

옥살산칼슘-1 수화물은 Merk제 특급을 사용하였다.

열분석에 사용한 기기는 DuPont 1090 Thermal Analyzer (TA) / 910 Differential Scanning Calorimeter (DSC)이다.

시료는 DuPont DSC 시료용기(알루미늄)에 약 10mg을 정확히 달고 기준물질은 α-산화알루미늄을 사용하였다. 실험에 사용한 질소기체는 흐름속도를 100ml/min로 조절하였으며 가열속도는 2,

5, 8, 10, 15, 20 °C/min 로하여 각 각 상온으로부터 300°C 까지 가열하였다.

DSC cell점정은 ICTA (International Confederation for Thermal Analysis) 의 표준물질⁽¹⁶⁾인 인디움금속과 과염소산칼륨으로 온도와 엔탈피 변화를 검량하였으며 이 때 DSC cell 상수는 0.998 이었다.

결과 및 고찰

옥살산칼슘 탈수반응은 흡열반응이었으며 가열속도를 달리하여 얻은 6개의 DSC 커브는 그림 1 과 같이 서로 비슷하였다.

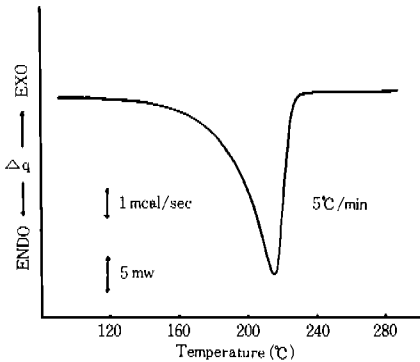


Fig. 1. DSC curve for CaC₂O₄ · H₂O dehydration

그림 2 는 2 ~20°C/min 의 각 가열속도와 반응 피크의 온도변화를 나타낸것이다.

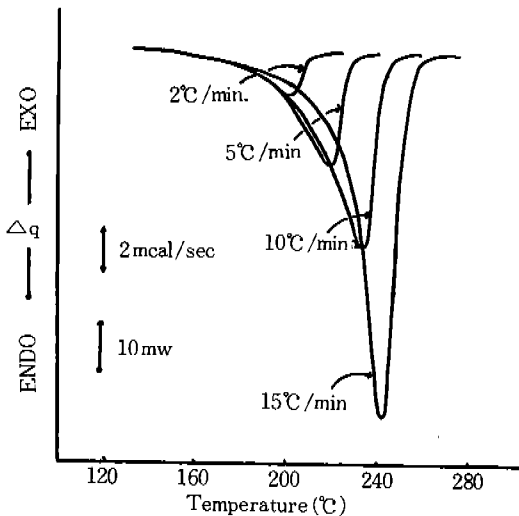


Fig. 2. Variation of transition temperature with heating rate in DSC.

그림 2 를 보면 가열속도가 증가함에 따라 피크의 온도도 높아졌으며 이 때 피크의 온도를 측정하여 절대온도의 역수를 취하고 이에 대응하는 가열속도의 대수값을 구하여 그림 3 으로 표시하였다.

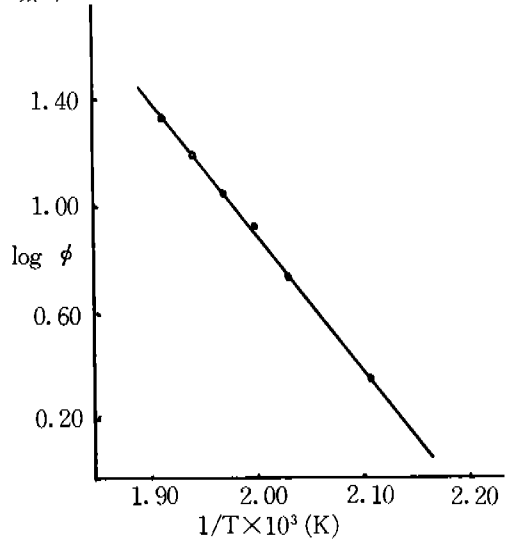


Fig. 3. Activation energy plot for CaC₂O₄ · H₂O dehydration.

그림 3 에서 보는 바와 같이 식(4) 의 직선관계가 성립하고 있으며 최소자승법(상관계수: 0.998)으로 구한 직선의 기울기는

$$\frac{d \log \phi}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = -4971 \dots \dots \dots (10)$$

이었다. 식(10) 의 기울기를 식(5) 에 대입하여 활성화에너지를 계산한 결과는 21, 631 Kcal/mole

이었지만 $x (= \frac{E}{RT})$ 와 D 값을 식(6) 에 대입하여 활성화에너지를 구한 반복과정은

$$\textcircled{1} \quad x = \frac{21631}{1.987 \times 508} = 21.43$$

$$D = 1.0935$$

$$E = \frac{2.303 \times 1.987}{1.0935} \times 4971 = 20803 \text{ cal/mole}$$

$$\textcircled{2} \quad x = \frac{20803}{1.987 \times 508} = 20.61$$

$$D = 1.0971$$

$$E = \frac{2.303 \times 1.987}{1.0971} \times 4971 = 20734 \text{ cal/mole}$$

$$\textcircled{3} \quad x = \frac{20734}{1.987 \times 508} = 20.54$$

$$D = 1.0974$$

$$E = \frac{2.303 \times 1.987}{1.0974} \times 4971 = 20728 \text{ cal/mole}$$

$$\textcircled{4} \quad x = \frac{20728}{1.987 \times 508} = 20.54$$

$$D = 1.0974$$

$$x = \frac{2.303 \times 1.987}{1.0974} \times 4971 = 20728 \text{ cal/mole}$$

였으며 가열속도는 10°C/min, 이에 대응하는 온도는 508°K를 사용하였다. 결국 이 실험조건에서 계산한 옥살산칼슘 탈수반응의 활성화에너지는 식(10)의 기울기를 식(5)에 대입하여 구한 21.631 Kcal/mole이 아니라 20.728 Kcal/mole이며 표 1에 나타난 바와 같이 등온법의 값과 잘 일치하고 있다.

Table 1. Comparison of kinetic parameters estimated for $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dehydration

Method	E Kcal/mole	ln A
Horowitz-Metzger approximation	22.3±0.6	23±3
Coats-Redfern, integral	18.9±0.5	45±5
Ozawa, differential	19±1.5	19±2
Chernova, isothermal	21.5±0.5	22±2

이 실험에서 얻은 측정값을 Kissinger⁽⁹⁾ 식과 Freeman-Carroll⁽⁶⁾ 식으로 계산했을 때의 활성화에너지는 각각 21.443 Kcal/mole, 22,000 Kcal/mole로서 본 실험에서 구한 값보다 큰 값이었으며 이들 값은 표 1의 근사법으로 구한 값과 서로 비슷하였다.

표 2는 식(8)에 활성화에너지를 대입하여 계산한 아레니우스 잣음률이다.

본 실험에서 가열속도를 달리하여 계산한 아레니우스 잣음률의 평균값은 $\ln A = 19.652$ 또는 $A = 3.415 \times 10^8 \text{ min}^{-1}$ 로써 표 1의 등온법의 의하여 구한 결과와 비슷하며 활성화에너지에서와 같은 경향

Table 2. Arrhenius frequency factor for $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dehydration.

log ϕ	T(ok)	E/RT	ln T.	ln A.	$A \times 10^8$ (min^{-1})
0.693	474.5	21.985	6.162	19.603	3.251
1.609	492.8	21.168	6.200	19.626	3.327
2.079	501.5	20.801	6.218	19.693	3.556
2.303	508.0	20.535	6.230	19.627	3.327
2.708	515.7	20.228	6.241	19.693	3.556
2.996	523.0	19.946	6.260	19.671	3.475

을 보이고 있다. 또한 lnA의 평균 19.648에 대한 표준편차가 0.04로 매우 작았기 때문에 단일 가열속도만으로 계산한 아레니우스 잣음률을 옥살산칼슘의 탈수반응에 대한 잣음률로 볼 수도 있었다.

옥살산칼슘 탈수반응의 속도상수는 식(9)로 계산하고 각 속도상수에 대한 반감기를 구하여 표 3에 실었다.

Table 3. Half-life prediction for $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dehydration

Temperature (°C)	Rate constant (min^{-1})	Half-life (hours)
80	5.10×10^{-5}	226.47
100	2.48×10^{-4}	46.57
120	1.03×10^{-3}	11.21
140	3.72×10^{-3}	3.10
160	1.19×10^{-2}	0.97

표 3에서 보는 바와 같이 활성화에너지, 아레니우스 잣음률, 그리고 속도상수로부터 임의의 온도에서 시료의 반감기를 예측할 수 있었다. 시료의 에이징을 필요로 하는 실험에는 표 3이 좋은 자료가 될 수 있을 것으로 생각된다.

결 론

가열속도법은 임의의 가열속도에 대하여 피크의 온도만을 관찰하는 방법이기 때문에 실험값 측정이 용이하고 간편하였다.

본 연구의 DSC-가열속도법으로 계산한 옥살

산칼슘 탈수반응의 속도론적 파라미터는 등온법의 결과와 잘 일치하였다. 또한 구해진 파라미터로부터 시료의 반감기를 예측할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Chernova, N. A., I. V. Arkhangel'skii and L. N. Komissarova, *J. Thermal Anal.*, 18 : 347-352 (1980).
2. Coats, A. W., and D. J. Redfern, *Analyst*, 88 : 906-914 (1963).
3. Doyle, C. D., *J. Appl. polym. Sci.*, 5 : 285-292 (1961).
4. Duswaldt, A. A., *Thermochim Acta*, 8 : 57-68 (1974).
5. Flynn, J. H., and L. A. Wall, *J. Res. N. B. S. Phys. Chem.*, 70A : 478-485 (1968).
6. Gyulai, G., and E. J. Greenhow, *Talanta*, 21 : 131-139 (1974).
7. Horowitz, N. H., and G. Metzger, *Anal. Chem.*, 35 : 1464-1468 (1963).
8. Kissinger, H. E., *Anal. Chem.*, 29 : 1702-1709 (1957).
9. Kissinger, H. E., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 57 : 217-221 (1956).
10. Manche, E. P., *Thermochim Acta.*, 24 : 1-7 (1978).
11. Murray, P., and J. White, *Traus, Brit. Ceram. Soc.*, 54 : 151-187 (1955).
12. Ozawa, T., *J. Thermal Anal.*, 2 : 301-324 (1970).
13. Ozawa, T., *ibid*, 9 : 369-373 (1976).
14. Ozawa, T., *ibid*, 9 : 217-227 (1976).
15. Ozawa, T., *ibid*, 7 : 601-617 (1975).
16. Rogers, R. N., and L.C. Smith, *Anal. Chem.*, 39 : 1024-1031 (1967).
17. Sestak, J., *Talanta*, 13 : 567-579 (1966).
18. Wendlandt, W. W., "Thermal methods of Analysis" 2nd. Ed., Vol. 19, P. 184, Wiley, New York, U. S. A (1975).