

열분석과 반응속도측정

형 경 우
전주대학교 자연과학부 신소재전공
kwhyung@jeonju.ac.kr

1. 서 론

열분석법(Thermal Analysis)은 오래 전부터 세라믹 물질의 분석에 보편적으로 널리 이용되어 왔으며,^{1,2)} 물질의 물리적 또는 화학적 변화를 열분석 곡선 상에 온도의 함수로 나타내는 분석방법이다. 열분석을 하는 주목적은 단순히 온도함수로써 측정된 물리적 성질의 값을 수치화 하는 것만이 아니라, 열분석 곡선을 이용하여 시료가 가열되는 과정에서 일어나는 물리, 화학적 변화 모두를 분석 연구하는데 있다. 열분석 곡선은 물리적 성질과 온도 곡선의 특징을 시료의 온도 변화로부터 기인된 열적 사건과 연관시켜 해석을 가한다. 이러한 열분석에 동원되는 물성의 형태와 그에 따른 측정된 성질로부터 각종의 열분석 방법에 대해 Table 1에 나타내었다.³⁾

이러한 여러 가지 측정 기술은 한가지 단독 측정 결과만으로 해석하는 것보다는 두 개 이상의 분석 결과를 비교 검토함으로써 서로 보완 되어 보다 유익한 해석을 할 수 있다. 이 중에서도 보편적으로 널리 이용되는 기본적

인 열분석 도구는 열중량분석(Thermogravimetric analysis)과 열시차분석(Differential Thermal Analysis)이 추가되고 있다. 따라서 이들의 분석 원리를 설명하고 이와 견주어 시차주사 열량계(Differential Scanning Calorimetry)의 원리와 특징 및 그 응용 예를 서술하고자 한다. 또한 비교적 간단히 열분석 기기만을 사용한 반응 속도 해석에 대하여 집중적으로 논하고자 한다.

2. 열중량분석(Thermogravimetric analysis)

열중량분석법은 시료를 일정한 속도로 가열하는 동안 물리, 화학 변화를 수반하면서 발생하는 중량변화를 측정하는 분석방법이다. 시료를 가열하는 동안의 온도 변화에 따라 일어나는 중량곡선으로부터 중간 생성물의 확인과 아울러 열적 안정성 및 조성 변화에 대한 정보를 얻을 수 있다.

열중량분석법은 Fig. 1과 같이³⁾ 시료를 가열할 때, 온

Table 1. Thermal Analysis Techniques

Type of property	Measured physical property	Name of technique and abbreviation	
Weight	Sample weight	Thermogravimetry	TG
	Rate of weight-loss	Derivative Thermogravimetry	DTG
Thermal	Temperature difference between sample and standard	Differential Thermal Analysis	DTA
	Energy difference between sample and standard	Differential Scanning Calorimetry	DSC
	Specific heat	Dynamic Adiabatic Calorimetry	DAC
Dimension	Length or volume of sample	Dilatometry	
Mechanical	Compressibility, extensibility	Thermomechanical Analysis	TMA
Electrical	Resistance, conductance	Electrothermal Analysis	ETA
Magnetic	Magnetic susceptibility, force	Thermomagnetometry	
Volatile products	Total amount of volatiles	Evolved Gas Detection	EGD
	Nature and amount of particular volatile products	Evolved Gas Analysis	EGA

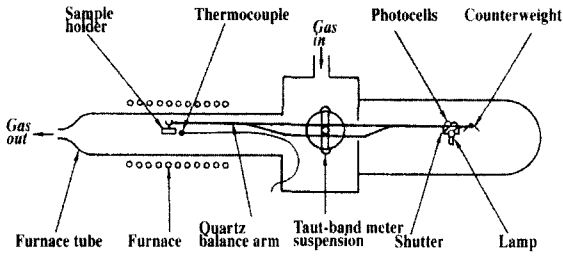
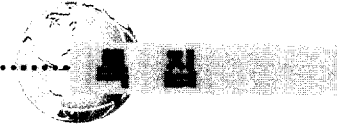


Fig. 1. the du pont 950 thermogravimetric analyzer.

도변화에 대한 시료의 질량변화를 x축과 y축에 연속적으로 plot함으로써 얻어지며 그 이론은 간단하다.

가열하는 동안 휘발성 물질이 날아감에 따라 질량감소를 가져오게 되는데 연속적으로 분해 반응이 일어나는 경우에는 일련의 예리한 중량변화가 보이며 이들은 일정한 중량을 의미하는 plateaus와는 다르다. 화학반응은 온도의존속도과정(temperature-dependent rate process)이기 때문에 질량변화는 일정한 한 온도에서만 일어나지 않고 한 범위에 걸쳐서 일어난다. 따라서 어떤 반응

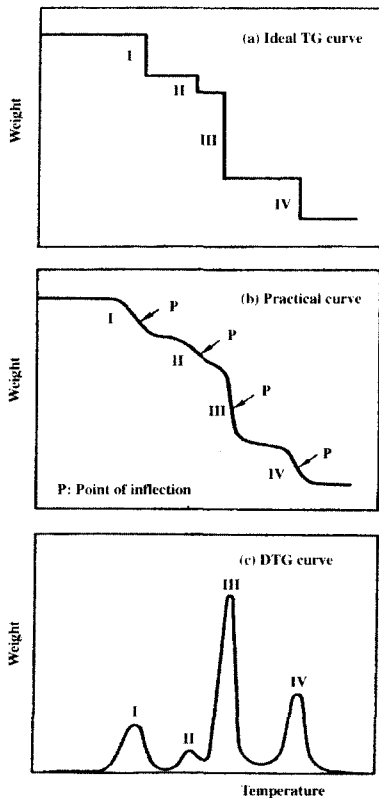
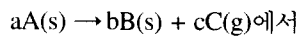


Fig. 2. Schematic weight-loss measurements

은 서로 중첩되어, 일정중량을 나타내는 plateau가 반드시 나타나는 것은 아니다. 전 과정을 이상적인 TG 곡선으로 유추하여 판단하여야한다. Fig. 2와 같이³⁾ 다행스럽게 반응 단계가 분리되어 분명히 분별할 수 있는 이상적인 경우는 각 단계의 수, 반응온도 범위, 중량감소를 직접 얻을 수 있다. 한편 중량감소 최대 속도는 곡선의 변곡점에서 나타나지만, 반응이 여러 개가 중첩되는 경우 복잡한 TG 곡선으로는 정확한 최대반응 속도 값을 얻기 어렵다. 이때에는 Fig. 2(C)와 같이 시차열중량분석(Derivative Thermogravimetry)을 이용하면 편리하다. 시차열중량분석은 열중량분석 곡선의 온도 변화에 대한 중량감소변화율 즉, 곡선의 미분값을 plot한 것으로 DTG 곡선은 분해 반응의 각 단계에 상응하는 피크들로 이루어진다. 따라서 중량감소 최대 속도를 나타내는 TG에서의 변곡점의 온도는 DTG 피크의 최대치에 해당한다. 또한 DTG 피크의 면적은 각 단계의 중량감소율을 의미하게 된다. 이러한 사실로부터 열중량분석을 이용하여 열분해반응에 대해 상당히 오래 전부터 많은 연구가 진행되어, 반응 속도론적 고찰을 편리하게 수행할 수 있게 되었다.

많은 열중량분석을 이용한 속도론에 대한 연구 중에서 많이 이용되는 방법의 하나인 Coats and Redfern 법에 대해서 기술하고자 한다. Coats and Redfern은⁴⁾ 다음과 같이 열중량분석을 이용하여 반응속도 해석을 할 수 있는 방법을 제시하여 Calcium oxalate monohydrate의 탈수 분해 반응에 대한 해석을 하였다.

일반적으로 한 반응



반응 속도 $\frac{dx}{dt}$ 는

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^n \quad k = A_0 \exp\left(-\frac{AE}{RT}\right)$$

$$\frac{dx}{dt} = A_0 \exp\left(-\frac{AE}{RT}\right) \cdot (1-x)^n \quad (1)$$

x; 반응률

n; 반응차수

k; 속도정수

A₀; 빈도 계수

AE; 활성화 에너지

T; 온도

R; 기체상수

Coats and Redfern은 위의 식을 적분분리형으로

$$\int_0^x \frac{dx}{(1-x)^n} = \frac{A_0}{\phi} \int_0^t \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) dt$$

로 놓고 적분 근사 식을 이용하여

$$\frac{1-(1-x)^{1-n}}{1-n} = \frac{A_0 R T^2}{\phi \Delta E} \left[1 - \frac{2RT}{\Delta E}\right] \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)$$

를 얻었다. 여기서 ϕ 는 승온속도이다. log를 취하면

$$\log \frac{1-(1-x)^{1-n}}{T^2(1-n)} = \log \frac{A_0 R}{\phi \Delta E} \left[1 - \frac{2RT}{\Delta E}\right] - \frac{\Delta E}{2.303RT}$$

이다. 따라서 $n \neq 1$ 인 경우

$$\frac{\partial \log \frac{1-(1-x)^{1-n}}{T^2(1-n)}}{\partial \frac{1}{T}} = -\frac{\Delta E}{2.303RT}$$

$n = 1$ 인 경우

$$\frac{\partial \log \frac{-\log(1-x)}{T^2}}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta E}{2.303RT}$$

가 되어 좌변을 plot 함으로써 그 기울기로부터 한 반응의 활성화 에너지 값을 구할 수 있다.

3. 시차열분석(Differential Thermal Analysis: DTA)

시차열분석은 측정하려는 온도 범위 내에서 안정한 표준물질을 선택하여 시료와 동시에 가열하면서 물리 또는 화학 변화가 일어날 때 두 물질 사이의 온도차를 측정함으로써 열적 변화를 추정하는 분석 방법이며 그

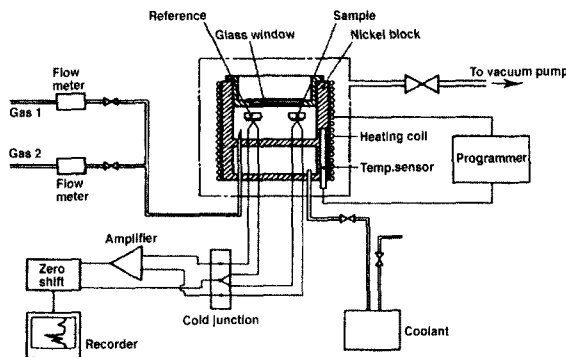


Fig. 3. Typical layout of a low-temperature DTA. (By courtesy of Stanton Redcroft, Ltd.)

Table 2. Some Application of DTA

Physical processes	Chemical processes
Solid-solid transitions	Polymerization reaction
Melting and freezing transitions	Catalysis
Vaporization and sublimation	Decomposition and degradation
Crystallization phenomena	Loss of solvent of crystallization
Specific heat measurement	Explosive reaction
Structure determination in polymer	Heats of reaction
Glass transition	Chemisorption
Curie point	Reaction kinetics
Heats of transition	Antioxidant and stabilizer
Purity determination	
Construction of phase diagram	

구성은 Fig. 3과 같다.⁹⁾ DTA를 이용하여 측정할 수 있는 현상을 예를 들면 탈수반응,

분해반응, 상태 변화, 상전이 등 Table. 2와 같이 그 이용범위가 넓다.³⁾

시차열분석은 시료와 표준물질을 일정한 속도로 가열할 때 표준물질의 두 물질 사이의 온도 차 ΔT 를 축으로 하여 plot한다. 표준물질만으로 되어있을 때의 ΔT 는 일정한 값으로 기선을 이루게 되며, 발열반응의 경우 위로

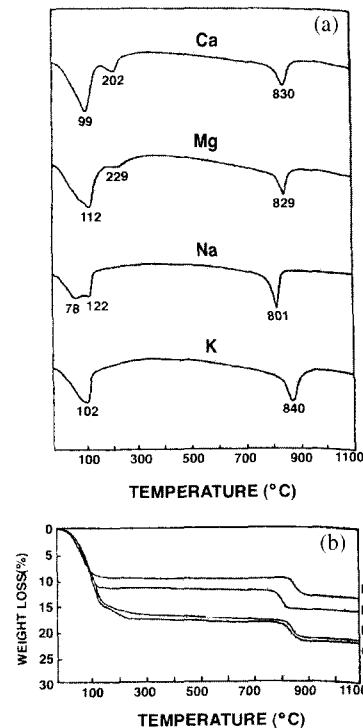


Fig. 4. (a) Differential thermal analysis and (b) thermogravimetric analysis curves of homoionic (saturated with Ca, Mg, Na, or K) saponite samples.

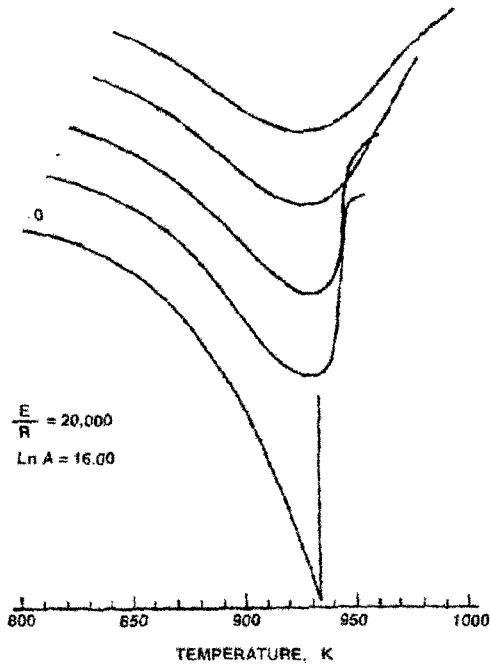


Fig. 5. Effect of order of reaction on plots of reaction-rate vs. temperature for constant heating rate, frequency factor and activation energy.

불룩한 Exothermic peak을 보이고 흡열 반응의 경우 아래로 불룩한 endothermic peak을 보인다. peak 면적은 반응 엔탈피와 연관하다는 결과로부터 피크를 적분하거나 면적을 구함으로써 한 반응의 총열량변화를 구할 수 있다. Saponite의 탈수반응과 재흡수과정에 대하여 열분석을 이용하여 특성화 시킨 예를 Fig. 4에 소개한다.⁵⁾

한편 Kissinger가 제시한 DTA를 이용한 반응속도에 관한 연구는 지금까지도 널리 이용되고 있다.⁶⁾ 열분석에서 일정한 승온속도, 빈도계수, 활성화 에너지를 가질 때 한 반응의 반응차수에 따라 피크모양이 영향을 받는다고 보고하였으며(Fig. 5),⁷⁾ 승온속도와 최대 피크 온도(maximum peak temperature, T_m)와의 관계를 유도하여 반응 속도를 구할 수 있는 식을 다음과 같이 유도하였다. 온도가 상승함에 따라 반응이 진행되면 반응속도 $\frac{dx}{dt}$ 는 maximum 값을 보이다가 반응이 끝나면 다시 0으로 된다. 즉 maximum 반응속도에서는 $\frac{d}{dt}(\frac{dx}{dt}) = 0$ 가 된다. 승온속도를 ϕ 라하고 식 1)을 미분하면 $T = T_m$ 에서

$$\frac{d}{dt}(\frac{dx}{dt}) = \frac{dx}{dt} [\frac{dE\phi}{RT_m^2} - A_0 n(1-x)_m^{n-1} \exp(-\frac{AE}{RT_m})] = 0$$

$$\frac{dE\phi}{RT_m^2} = A_0 n(1-x)_m^{n-1} \exp(-\frac{AE}{RT_m}) \text{ 이 된다. log를 취하면}$$

$$\ln \phi/T_m^2 = \ln \frac{RA_0 n(1-x)_m^{n-1}}{AE} - \frac{AE}{RT_m} \text{ 이 얻어진다.}$$

따라서

$$\frac{\partial \ln \phi/T_m^2}{\partial (\frac{1}{T_m})} = -\frac{AE}{R} \text{ 이 되며, } \ln \phi/T_m^2 \text{ 과 } \frac{1}{T_m} \text{ 을 plot하면 그 기울기로부터 활성화 에너지를 구할 수 있다.}$$

4. 시차주사열량계 (Differential Scanning Calorimetry)

DSC는 DTA에서 얻어지는 물리, 화학적 현상이 똑같이 얻어진다. 따라서 그 응용성 또한 유사하지만, DTA에서의 시료와 표준물질과의 온도차로 얻어지는 결과 대신 DSC에서는 직접 시료에서 에너지 변화를 측정한다

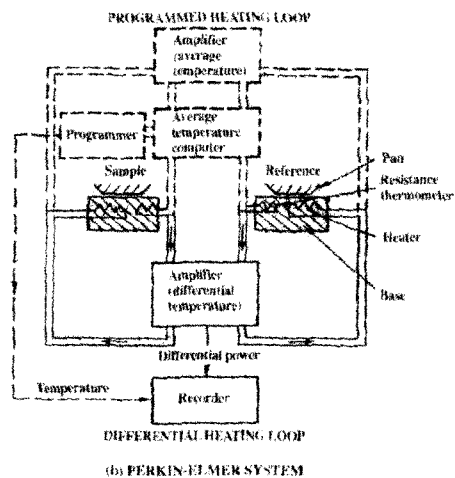
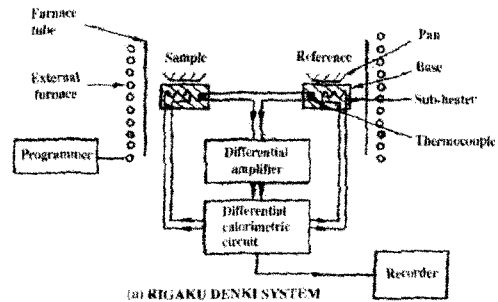


Fig. 6. Differential scanning calorimeter system

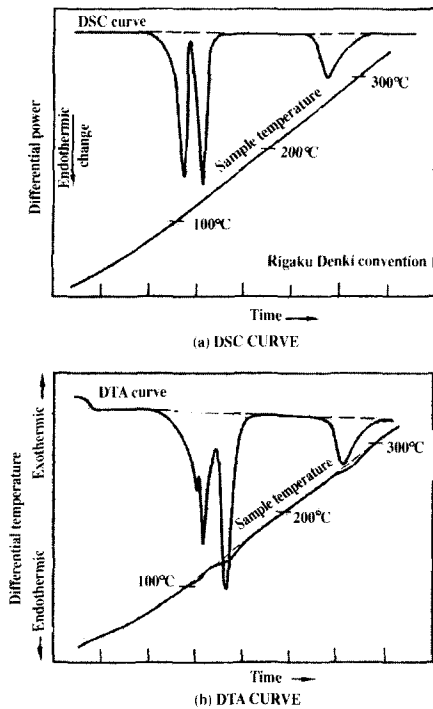


Fig. 7. Comparison of DSC and DTA curves for copper sulphate pentahydrate(after Uchida et al.).

는 것이 다르다. 이러한 점에서 반응열, 전이열, 비열 등 정량적인 측정에서는 DTA보다 DSC가 더 적합하다. 온도 범위는 일반적으로 -175° 에서 725°C 의 온도 범위에서 이루어지며 그 구조는 Fig. 6과와 같다.³⁾ DSC 곡선은 가열온도 또는 시간에 대해서 에너지 차(differential power) 즉, 에너지 공급 속도의 차로 plot되기 때문에 DSC는 두 가지 면에서 큰 장점이 있다. 그 하나는 피크의 면적은 바로 전이 열에 비례하며, 또 시료의 온도는 전이가 일어나는 전 구간에서 직선적으로 증가한다는 점이다. 따라서 Fig. 7과 같이 DTA 측정에서 시료의 온도 저하는 DSC에서 피할 수 있다.³⁾ 발열 또는 흡열 전이는 DSC에서 peak로 나타나는데 DTA와 마찬가지로 해석이 가능하다. 특히 DSC에서 peak는 전이를 일으키는 반응의 엔탈피 변화, ΔH 와 비례하기 때문에 $K'A = m\Delta H$ 이다. 여기서 m은 시료무게이고, 전이 열과 면적과의 관계 상수이며, A는 peak의 면적이다.

앞에서 말한 바와같이 DSC의 응용 예는 DTA에서와 유사하다. polymer의 양생에 관한 연구, 휘발성 시료에 관한 연구들이 다른 분석 도구들과 같이 동원되면 정확

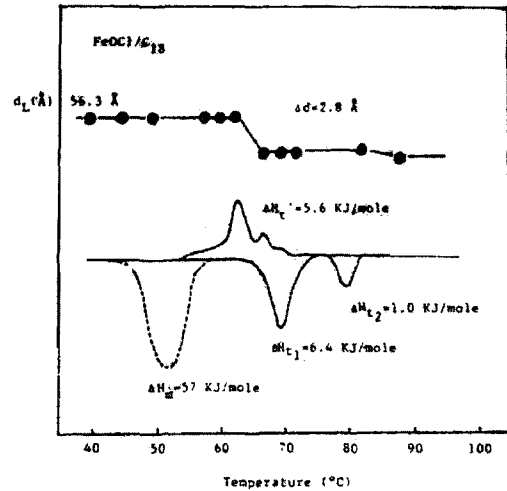


Fig. 8. Temperature-dependent basal spacing and DSC curve of FeOCl-octadecylamine. (Dotted line is the curve of free octadecylamine.)

한 결과들을 유도할 수 있다. 특히 일정한 온도에서 반응이 일어나는 에너지 변화가 시간 함수로 기록되어지는 등온연구는 DTA에서는 불가능하며, DSC만이 이용되어진다. DSC를 이용하여 층상구조의 결정이 형태전이(conformational transition)을 일으키는 현상을 설명한 보문을 Fig. 8에 소개한다.⁸⁾

한편, Ozawa는 DSC를 이용한 열분석에서 위의 식 1)을 $\frac{dx}{dt} = A_0 \exp(-\Delta E/RT)g(x)$ 로 나타내었으며 이를 적분하여 $G(x) = \int_0^x \frac{dx}{g(x)} = A_0 \int_0^t \exp(\Delta E/RT) dt$ 로 놓고

$G(x) = A_0 \phi \quad \phi = \Delta E/\phi R \cdot F(\Delta E/RT)$ 로 정의하였다.

반응이 일어나면 $F(y) = - \int_0^y \frac{\exp(-y)}{y^2} dy$ 로써 이 함수를 근사식으로 구하면

$$F(y) = \frac{\exp(-y)}{y} \left[\frac{1}{y+1} - \frac{1}{(y+1)(y+2)} + \frac{2}{(y+1)(y+2)(y+3)} - \frac{4}{(y+1)(y+2)(y+3)(y+4)} + \frac{14}{(y+1)(y+2)(y+3)(y+4)(y+5)} - \frac{38}{(y+1)(y+2)(y+3)(y+4)(y+5)} \right]$$

이 식으로부터 $\log g(y) = -2.315 - 0.4567y$ 를 얻었다.

즉, $\log \phi = 0.4567 \Delta E/RT_m - 2.315 - \log A_0(\Delta E/R) - \log G(X_m)$ 을 얻었으며,

따라서 $\frac{\partial \log \phi}{\partial (1/T_m)} = -0.4567 \Delta E/R$ 로 $\log \phi$ 와 $\frac{1}{T_m}$ 을 plot 한 그래프로부터 활성화 에너지가 구해진다.

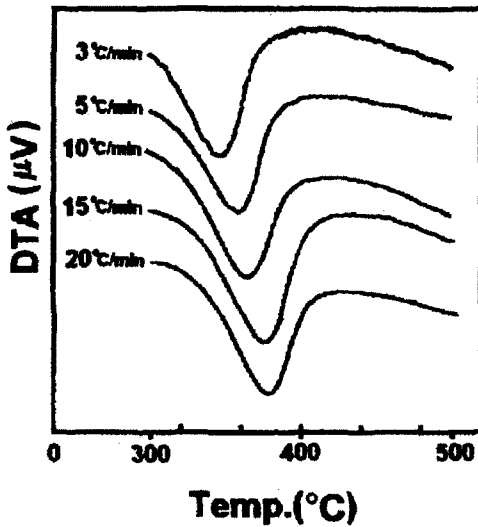


Fig. 9. Variation of maximum temperature(T_m) of DTA curves with increasing of the heating rate for sample E.

이러한 방법으로부터 구한 반응속도 연구에 관한 예를 Fig. 9에 소개한다.¹⁰⁾

5. 결 론

지금까지 열분석 장치에서 가장 기본적으로 이용되는 TGA, DTA 및 DSC에 관해 기본적인 내용을 개괄적으로 서술하였으며, 아울러 반응 속도에 관해 소개하였다.

열분석 장치는 한 장비를 단독으로 해석하는 것은 상당히 거친 해석을 가져올 수 있으며, Table. 1에 제시한 여러 가지 다른 도구들을 동시에 사용함으로써 보다 확실한 해석을 가할 수 있다. 최근 이러한 요구에 부응하여 다양한 기기들을 동시에 부착시켜 좋은 성과를 낼 수 있는 제품들도 출시되고있으며, 이를 이용해서 보다 편리하고 정밀한 데이터를 얻을 수 있게 되었다.

또한 열분석 장치를 이용한 반응속도에 관한 연구도 Bochart와 Daniels가 처음 시도한 이후 다양한 방법들이 제시되어, 그 중 많이 이용되는 방법에 대하여 간단히 서술하였으나, 먼저 시료의 특성을 잘 이해하고 그후 어느 방법이 각기 실험에 잘 부응하는 가를 검토하는 것은 연구 실험자의 몫이라고 본다.

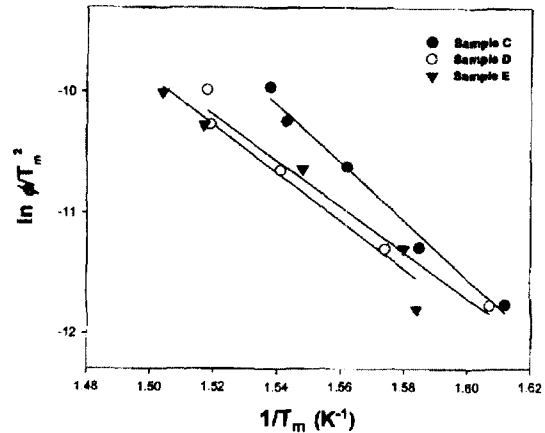


Fig. 10. Plots of $\ln(\phi T_m^2)$ vs $1/T_m$ with the variation of charge.

참고 문헌

1. J. Orcel, and Cil re, S, *Compt. Rend.*, **197**, 774 (1933).
2. R. E. Grim, and R. A. Rowland., *Am. Mineralogist*, **27**, 746 (1942).
3. T. Daniels, *Thermal Analysis*, 13, John Wiley & Sons, Inc. New York (1973).
4. A. W. Coats and J. P. Redfern, *Analytst*, **88**, 906 (1963).
5. M. Kawano and K. Tomita, *Clays and Clay Minerals*, **39**(2), 174 (1991).
6. H. E. Kissinger, *Analytical Chemistry*, **29**(11) 1702 (1957).
7. T. Ozawa, *J. of Thermal Analysis*, **2**, 301 (1970).
8. Choy J. H. and et al, *J. Chim Phys*, **90**, 1829 (1993).
9. Pope M. I. and Judo M. D., *Differential Thermal Analysis*, Heyden (1977).
10. Hyung K. W. and Lee Y. S., *J. Korean Ceramic Society*, **35**(5) 443 (1998)



형경우

- 1978년 연세대학교 세라믹공학과 (공학사)
- 1980년 연세대학교 세라믹공학과 (공학석사)
- 1984년 연세대학교 세라믹공학과 (공학박사)
- 1985년 전주대학교 이공대학 화학과 교수
- 2000년 전주대학교 자연과학부 교수 (신소재전공)