

공기흡착을 이용한 비표면적 측정법

이광복 · 이영우[†] · 유민웅* · 조성준* · 강성규*

충남대학교 화학공학과

*한국에너지기술연구소 촉매연소팀

(1999년 1월 28일 접수, 1999년 4월 21일 채택)

Specific Surface Area Measurement by Air Adsorption Method

Kwang-Bok Yi, Young-Woo Rhee[†], Min-Woong Ryu*, Sung-Jun Cho* and Sung-Kyu Kang*

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

*Fuel and Combustion Research Department, Korea Institute of Energy Research,
P.O. Box 103, Yousung-gu, Taejeon, Korea

(Received 28 January 1999; accepted 21 April 1999)

요 약

기계평프를 사용하지 않고 간단한 공기흡착을 이용하여 기공구조를 지닌 물질의 비표면적을 구하였다. 공기흡착법은 공기를 흡착기체로 사용하며 빈 셀과 비표면적을 이미 알고 있는 기준시료를 사용하여 물리상수를 구하고 이를 이용하여 미지 물질의 비표면적을 구하는 방법이다. 기준시료와 미지시료와의 비표면적의 차이가 크면 정확도가 떨어졌다. 비표면적의 차이에 비례하여 정확도가 떨어지고 비표면적의 차이가 정확도에 영향을 미치는 것을 이용하여 보정곡선을 구하였다. 본 연구에서 측정된 비표면적의 신뢰도는 물리상수에 크게 의존하게 되며, 시료표면의 조성이 동일하거나 유사한 경우에는 물리상수를 이용하여 신뢰할 수 있는 비표면적을 구할 수 있다. 그러나, 시료표면의 조성이 다를 경우에는 새로운 물리상수를 구해야 하며 보정곡선을 새로 만들어야 한다.

Abstract – Specific surface area has been obtained by using air adsorption method which is simpler than other conventional method. Physical constants are obtained from standard materials having known specific surface area, and specific surface areas of unknown samples are calculated by using the physical constants. It has been observed that the larger surface area difference between standard and unknown samples resulted in the lower measurement accuracy. Since the measurement accuracy decreased linearly with the specific surface area difference between unknown and standard samples, a correction curve could be obtained. Reliability of specific surface area investigated in this study strongly depended on the physical constants. If the surface structure of unknown material is different from that of standard material, new physical constant should be recalculated. The air adsorption method was, however, effective for the material that has same or similar surface structure as that of standard material.

Key words: Air Adsorption, Specific Surface Area

1. 서 론

비표면적은 기공구조물질의 물리적 상태나 세공유무를 나타내는 개략적이며 가장 기본적인 성질이다. 또 촉매활성을 단위 표면적당 활성으로 나타낼 때는 표면적은 촉매활성의 기본 평가 단위가 되기도 한다. 표면적이 넓어야 반응에 참여할 수 있는 표면이 많아지므로 각 활성점의 활성이 그리 크지 않아도 표면적이 크면 촉매로서 사용될 수도 있다. 세공이 없는 균일한 구형입자 촉매의 표면적은 전자현미경이나 입도 측정기로 얻어진 입자의 반지름에서 쉽게 계산될 수 있다. 그러나 입자 안의 크기와 모양이 다른 세공이 있으면 세공모양과 크기가 균일하지 않아 직접적인 방법으로 표면적을 구할 수 없다. 표

면적을 구하는데 널리 쓰이는 방법은 액체질소 온도에서 얻은 질소의 흡착등온선을 해석하여 표면적을 결정하는 것이다. 질소는 속도론적 직경이 0.42 nm로 작아 촉매반응에 관여하는 세공 모두에 질소가 흡착될 수 있고, 흡착량 측정이 쉬우며, 77 K에서 질소는 다분자층으로 물리흡착이 되어 BET식을 적용하는데 무리가 없다[1-3].

질소대신 아르곤, 산소, 크립톤, 벤젠, 메탄올 등을 이용할 수 있으며, 수은 침투법으로 측정한 세공크기분포로부터도 표면적을 계산할 수 있다[4]. 이처럼 여러 가지 방법으로 비표면적을 측정할 수 있으나 간단하고 쉽고 빠르게 비표면적을 측정할 수 있는 새로운 방법이 여전히 조사되고 있다. 기존의 방법 중에서 알루미나, 실리카를 비롯한 다양한 비기공 또는 기공구조물질의 비표면적을 구하기 위해서는 액체질소온도에서 질소기체가 물질의 표면에 단일 흡착된 양을 측정하는 것이 대표적이다. 저온질소흡착법에서는 장치내의 진공상태 조

[†]E-mail : ywrhee@hanbat.chungnam.ac.kr

성을 위한 기계펌프가 필요하고 별도의 질소탱크가 필요하며 시료의 전처리 과정을 포함하여 최소 3시간 이상이 소요된다[4]. 물론 장치의 복잡성과 긴 측정시간 만큼 신뢰도 또한 높다.

따라서 본 연구에서는 기존의 저온질소흡착법보다는 정확성이 떨어지지만 표면의 구성이 동일한 물질의 반복적인 측정에 적합한 공기흡착을 이용한 비표면적 측정법을 개발하였다. 공기흡착법은 별도의 기체 탱크가 필요하지 않으며, 진공을 조성하기 위한 진공펌프 대신 비표면적이 상대적으로 매우 큰 활성탄을 이용하였다. 여러 가지의 가정과 측정 조건에 따라서 오차가 결정되지만 이용목적에 적합한 결과를 얻을 수 있었다.

2. 실험

2-1. 실험장치

본 연구에서는 비표면적이 알려진 시료를 이용하여 알려진 비표면적과 측정치를 비교하였다. 또한 그 응용범위를 확대하여 전이금속 촉매의 비표면적을 측정하였다. 실험장치의 제작은 가람엔트스(대전)에 의뢰하여 제작되었다. 공기를 이용한 흡착장치를 Fig. 1에 나타내었다. 장치의 구성은 시료셀과 활성탄셀, 그리고 연결관과 디지털 압력계로 이루어졌다. 연결관에는 압력을 조절하는 밸브가 달려있고, 솔레노이드 밸브를 이용하여 장치내의 구역별로 개폐할 수 있도록 하였다. 흡착관은 6.35 mm 직경의 서스튜브로 사용하여 흡착에 사용되는 부피를 최소화하였다. 또한 솔레노이드 밸브의 개폐를 전자식으로 조작할 수 있게 하여 장치의 사용을 편리하게 제작하였다.

2-2. 실험방법

공기를 이용한 비표면적 측정방법은 Fig. 1에서 시료셀을 비우고 양쪽 밸브(S1, S4)를 막아 계를 완전히 외부와 격리시킨 뒤, 활성탄이 담긴 셀을 액체질소에 담그게 된다. 계 내의 공기를 완전히 격리시킨 뒤, 활성탄이 담긴 셀을 액체질소에 담근다. 그러면 계 내의 공기가 모두 활성탄에 흡착되게 된다. 만약 시료가 담겨져 있다면 이 장치 나름대로 시료의 전처리 효과를 기대할 수 있다. 본 장치의 특성과 개발목적상 전처리 과정은 없기 때문에 진공으로 처리해서 시료의 수분이나 다른 가스 성분의 불순물들이 활성탄에 의해 제거되기 위해 높은 진공상태로 만드는 것이 중요하다. 일단 진공이 되면 활성탄셀로부터 액체질소를 제거하고 중간 밸브(S2)를 잠근다. 시간이 지남에 따라 활성탄으로부터 서서히 공기가 탈착되고 격리된 활성탄셀의 압력은 증가

하게 된다. 그 다음, 중간밸브(S2)를 조절하여 약간의 공기를 시료셀에 주입하고 압력계의 수치를 확인한 뒤, 시료셀을 액체질소에 담그고 압력의 변화를 기록한다. 시료셀이 액체질소를 제거하고, 내압이 회복될 때까지 기다린다. 그 다음 일정량의 공기를 반복적으로, 그리고 누적되게 주입하고 그때마다 액체질소에 담그고 압력의 변화를 기록한다. 이러한 작업이 끝난 뒤 공기를 주입하였을 때의 압력과 액체시료에 담긴 후의 압력차이를 그래프에 도시하고 기울기와 절편을 구한다.

3. 결과 및 고찰

BET법에서는 단분자층 흡착량 V_m 을 표준온도와 압력의 기체부피로 환산하여 STP상태에 있는 이상기체 몰부피로 나누면 흡착되는 물질의 몰수를 구할 수 있다. 이 값에 아보가드로 상수를 곱해 주면 표면을 한 층 덮는데 필요한 분자수가 얻어지며, 한 분자가 표면을 차지하는 면적 σ 를 곱하면 표면적 S 가 계산된다[2].

$$S = \frac{V_m}{22,400} \times 6.023 \times 10^{23} \times \sigma \times 10^{-4} \quad (1)$$

여기서,

S : 시료의 비표면적(m^2/g)

V_m : 단분자층 흡착량(m^3)

σ : 한 분자가 표면을 차지하는 면적(m^2)

한 분자가 표면을 차지하는 면적은 온도와 압력에 따라 정해지는 물질의 고유값이므로, 표면적 측정은 단분자층 흡착량의 측정이라고 볼 수 있다.

공기흡착을 이용한 비표면적 측정법의 기본 이론은 BET법을 응용한 것으로 장치를 액체질소에 담그기 전후의 압력에서의 장치내 공기의 몰수비교에 의해서 이루어진다. 즉, 장치를 액체질소에 담그기 전의 장치내의 공기의 몰수에서 시료가 냉각된 후 시료셀을 제외한 장치내의 몰수를 제하고 다시 액체질소에 담긴 시료셀내의 공기의 몰수를 제하면 장치내의 공기의 몰수변화를 계산할 수 있다.

$$a = (V_1 + V_2) \left(\frac{P_0}{RT_k} - \frac{V_2 P_1}{RT_k} - \frac{V_1 P_1}{RT_a} \right) \quad (2)$$

여기서,

a : 흡착량[mol]

P_0 : 시료가 냉각되기 전의 장치내의 압력[KPa]

P_1 : 시료가 냉각된 후의 장치내의 압력[KPa]

R : 기체상수 [$8.314 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{KPa} / \text{mol} \cdot \text{K}$]

V_1 : 시료셀의 부피[m^3]

V_2 : 시료셀을 제외한 장치내의 부피[m^3]

T_k : 상온[K]

T_a : 액체질소의 온도[K]

장치내부에서 미터링밸브 왼쪽의 공간을 공간 1이라고 하고 오른쪽의 공간을 공간 2라고 할 때 시료셀을 액체질소에 담그지 않았을 때의 공간 1내의 압력을 P_0 라고 하고 시료셀을 액체질소에 담그어 냉각시켰을 때 공간 1내의 압력을 P_1 이라 하고 P_0 와 P_1 의 압력차이를 ΔP 라고 하자. 공간 1내에 공기를 약간씩 주입하면서 P_0 와 P_1 을 측정하고 ΔP 와 P_1 에 대하여 plot하여 선형적으로 나타낼 수 있다. 이때 직선의 방정식은 $\Delta P = a_0 + b_0 P_1$ 으로 나타낼 수 있다. 마찬가지로 비표면적을 이미 알고 있는 기공구조물질을 시료셀 내에 넣고 다시 ΔP 와 P_1 을 측정하여 $\Delta P = a + b P_1$ 을 구한다.

시료셀을 냉각시킬 때 압력의 변화(ΔP)는 최종압력(P_1)의 증가에 따라 선형적으로 증가한다. 즉 $\Delta P = a_0 + b_0 P_1$ 로 나타낼 수 있다. 이러한

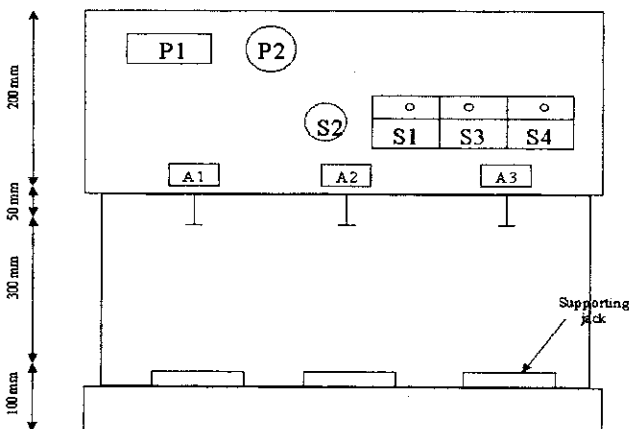


Fig. 1. Schematic diagram of air adsorption apparatus.

P1: pressure transducer, P2: analog pressure gauge, O-ring stopcock, Ai: 1/4" tube for connection to the glass, S1, S3, S4: solenoid on/off valve

직선식은 압력을 변화시키면서 여러 점의 ΔP_0 와 P_1 을 구한 뒤, a_0 와 b_0 를 이용하여 구할 수 있다.

$$S = \frac{\Delta P - \Delta P_0}{m(A + BP_1)} \quad (3)$$

여기서,

S : 미지시료의 비표면적 [m^2/g]

ΔP : 미지시료를 사용할 때 압력차 [KPa]

ΔP_0 : 공병실험에서의 압력차 [KPa]

P_1 : 최종압력 [KPa]

m : 미지시료의 질량 [g]

$$A = \frac{(a - a_0)}{(m_s S_s)} [m^2]$$

$$B = \frac{(b - b_0)}{(m_s S_s)} [m^2]$$

a_i : 선형방정식의 절편

b_i : 선형방정식의 기울기

m_s : 기준시료의 질량 [g]

S_s : 기준시료의 비표면적 [m^2]

시료를 넣은 셀을 냉각시킬 때 얻어지는 직선 $\Delta P = a + bP_1$ 은 빈 셀 보다 절편 및 기울기가 크다. 시료의 비표면적이 클수록 a 와 b 가 크다. 여기에서 $A (=a - a_0/m_s S_s)$, $B (=b - b_0/m_s S_s)$ 두 상수는 비표면적과 관계없는 임의의 상수가 된다. 이에 따라 비표면적은 식 (3)에 의해 구해진다.

상수 A 와 B 를 구하기 위해 비표면적을 이미 알고 있는 몇 개의 시료를 사용하거나 혹은 한 개의 시료를 중량을 달리하여 흡착 실험을 하고 그 평균치로 그 상수를 결정한다. 만약 상수 a_0 , b_0 , A , 그리고 B 가 확정된다면 임의의 시료를 오직 임의의 최종 압력 P_1 에서 ΔP 를 측정하여 비표면적을 구할 수 있다.

표면구조가 일정하며, 표면적이 다른 시료 9개를 선택하여 공기흡착법으로 실험하였다. 그 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 시료의 명칭은 Si와 Al_2O_3 의 비율로 나타내었으며, 시료의 명칭이 동일한 것은 조성조건이 다른 표준시료 물질이다. 대상 시료와 기준물질을 동일한 표면구조를 가지는 물질로 선택하면 신뢰도가 높은 결과를 나타낸다. 또한 비표면적에 따라 그 오차 역시 비례적으로 증가하게 된다. 이러한 상관성은 오차를 보정하는데 큰 도움이 된다. 또한 기준물질의 비표면적이 미지 시료의 비표면적과 차이가 작으면 신뢰도는 높아지게 되므로 측정시료의 비표면적군을 파악하여 적절한 기준시료를 선택하면 신뢰도가 큰 결과를 얻을 수 있다.

Fig. 2는 aluminosilicate를 공기흡착법으로 측정한 결과이다. 표면구조가 비슷하며 단지 비표면적만 다른 시료를 선택하여 비표면적을 측정하였다. 표면구조가 비슷하면 기울기가 거의 평행하며, 공병과의 차

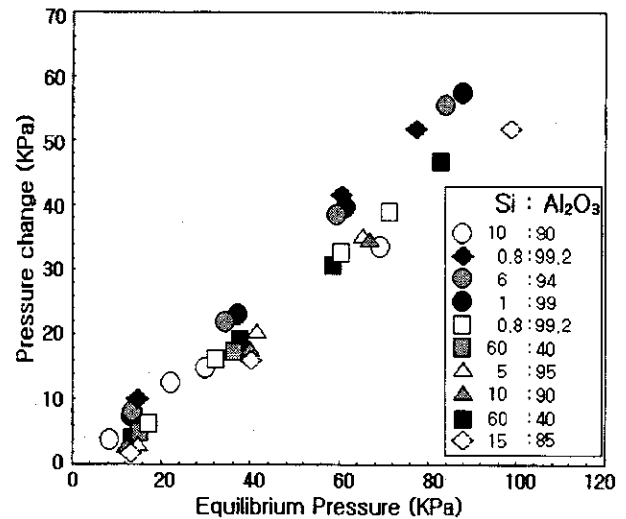


Fig. 2. Result of measuring specific surface area of aluminosilicate.

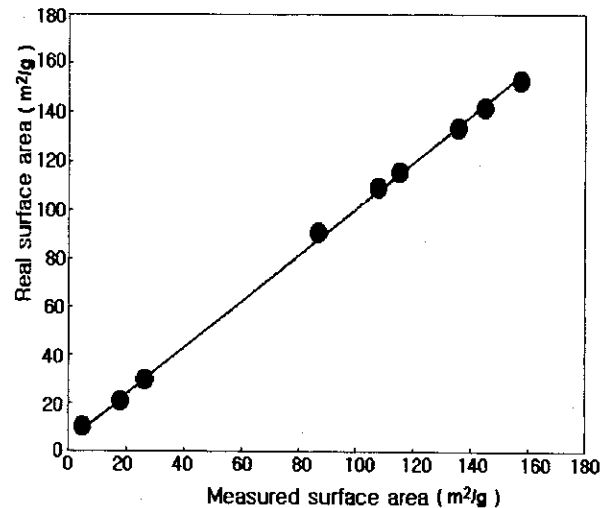


Fig. 3. Error correction curve.

이로 인하여 비표면적을 구할 수 있다.

이 자료를 기초로 계산된 오차 보정곡선을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에 나타난 보정곡선은 모든 시료들에 대하여 적용되는 것은 아니다. 이것은 오직 표면의 구조가 거의 비슷한 시료들에 대하여 사용할 수 있고, 일반적으로 사용되기에는 많은 단점을 지니고 있다. 예를 들면 시료의 표면구조가 다르면 기준시료와 다른 기울기를 보여 주며, 압력의 증가면에서도 다른 양상을 보여준다. 즉, 표면구조가 다른 기준물질을 사용하여 측정한 기공구조물질의 비표면적을 구하게 되면, 전혀 다른 결과를 얻게 된다.

Fig. 4는 여러 가지 물질들에 대한 공기흡착법 결과를 나타낸 것이다. 이는 표면구조가 같은 두 가지 시료와 이 두 가지 시료에 금속을 담지시켜 비표면적은 같으나 표면구조와 조성을 달리한 시료들을 비교한 것으로 상이한 결과를 보여주고 있다. 따라서 시료의 표면 조성이 동일한 경우에는 물리상수를 이용하여 신뢰할 수 있는 비표면적을 구할 수 있으나 알루미늄이나 실리카처럼 서로 다른 표면구조를 갖는 경우에는 새로운 물리상수를 사용하여야 하는 것으로 밝혀졌다. 또한 대기 중의 물분자가 시료에 흡착되는 정도에 따라서 흡착선의 기울기가 변할 수도 있다. 즉, 정확하고 재현성이 있는 결과를 원한다면 습도와 온도를 고려하여야 한다. 본 연구의 목적상 현재에서 손

Table 1. Result of air adsorption method compared with that of liquid nitrogen adsorption method(sample: aluminosilicate)

Sample	Specific surface area: air adsorption method(m^2/g)	Specific surface area: liq. N_2 adsorption method(m^2/g)
10Si90Al ₂ O ₃	157.77	153.38
0.8Si99.2Al ₂ O ₃	112.08	141.89
6Si94Al ₂ O ₃	136.29	132.46
Si99Al ₂ O ₃	115.57	114.25
0.8Si99Al ₂ O ₃	107.77	109.53
60Si40Al ₂ O ₃	87.25	90.31
10Si90Al ₂ O ₃	26.58	30.03
60Si40Al ₂ O ₃	17.9	20.80
15Si85Al ₂ O ₃	5.457	9.976

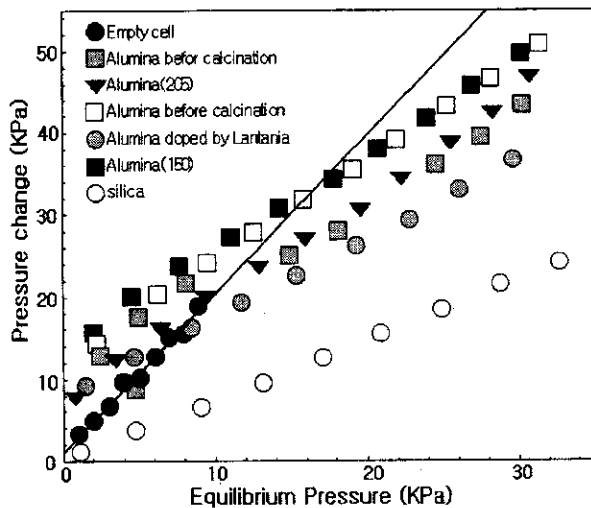


Fig. 4. Result of specific surface area measurement by using various materials which have different surface structures.

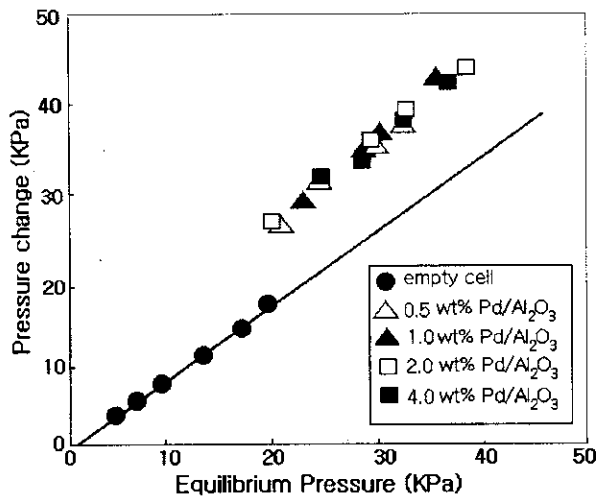


Fig. 5. Result of measurement of specific surface area of metal supported catalyst by using N_2 as adsorption gas.

쉽게 비표면적을 측정하기 위해서 온도와 습도의 영향을 고려하지 않았다. 본 장치를 학술적인 연구분야에 사용하기 위해서는 많은 오차 요인을 제거하여야 한다. 예를 들면, 공기는 산소가 약 21%로 구성되어 있으므로 전이금속 또는 산화물 촉매가 담지되어 있는 촉매의 비표면적을 측정하고자 할 때는 산소의 선택적 흡착을 고려하여야 한다.

Fig. 5에서는 금속담지촉매의 비표면적을 질소를 사용하여 측정한 결과를 보여주고 있다. 결과에 따르면 질소를 흡착기체로 사용할 경우에는 흡착량의 차이는 없었다. 즉 비표면적의 차이가 없었다. 질소를 사용하지 않고 공기를 흡착기체로 사용할 경우에는 오차범위가 매우 커서 나타내지 않았다. 이러한 현상은 촉매표면의 전이금속에 의해 산소가 해리 흡착되는 현상 때문에 생겨지는 것으로 판단된다. 즉, 공기를 사용한 비표면적 측정방법은 금속담지촉매에는 적합하지 않다. 이러한 금속담지촉매의 비표면적을 측정할 경우에는 공기 대신 질소를 흡착기체로 사용하여야 한다.

4. 결 론

공기흡착법을 이용하여 시료의 비표면적을 구하고자 제작된 공기장

치의 물리상수를 결정하고 측정된 비표면적의 정확도에 영향을 주는 인자에 관하여 연구하였다. 공기흡착법을 이용하여 시료의 비표면적을 구하고자 할 때에는 동일하거나 유사한 흡착기울기를 지닌 기준 물질로부터 구한 물리상수를 이용하여야 한다. 유사한 표면조성을 갖는 물질들의 경우에 흡착기울기는 유사하게 된다. 만약 비표면적을 구하고자 하는 물질이 기준물질과 표면조성이 다르다면, 표면조성이 동일하거나 유사한 기준시료를 구하여 물리상수를 새로 구해야 한다. 오차보정곡선 역시 표면조성이 동일하거나 유사한 물질에 대하여 새로 구해야 한다. 즉, 본 연구에서 검토한 공기흡착장치는 기존의 비표면적 측정법인 저온질소 흡착법과 같은 방법을 대체할 수 있는 것이 아니고 동일한 기공구조물질을 반복적으로 생산해내는 현장에서 장치가 고가이며, 측정방법 역시 복잡한 기준장치 대신에 가격이 저렴하고, 측정방법이 간편한 공기흡착장치를 이용하여 생산된 제품의 품질조사에 이용하는데 매우 편리하게 쓰일 수 있다.

여러 가지 시료를 다루는 학내 실험실이나 연구기관에서는 저온질소 흡착장치를 본 장치로 대체할 수 없다. 그러나 현장에서 반복적으로 생산되는 제품의 품질조사를 위해서는 생산되는 제품과 유사한 표면구조를 가지는 시료를 이용하여 물리적 상수를 구하고 오차보정곡선을 마련하면 신뢰할 수 있는 품질조사를 편리하게 실행할 수 있을 것이다.

사용기호

- a : amount of moles absorbed [mol]
- a_i : intercept of linear equation
- b_i : slope of linear equation
- A, B : physical constants
- m : weight of unknown sample [g]
- m_s : weight of standard sample [g]
- P_i : pressure [KPa]
- ΔP : pressure drop when unknown sample used [KPa]
- ΔP_0 : pressure drop in empty cell test [KPa]
- R : gas constant [$8.314 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{KPa/mol} \cdot \text{K}$]
- S : specific surface area of unknown sample [m^2/g]
- S_s : specific surface area of standard sample [m^2/g]
- T_k : room temperature [K]
- T_a : boiling point of liquid nitrogen [77 K]
- V_i : volume [m^3]
- V_m : saturation volume of monolayer [m^3]
- σ : projected area of one molecule [m^2]

참고문헌

1. Lowell, S.: "Powder Surface Area and Porosity," third edition, Chapman & Hall Ltd., 3(1991).
2. Ruthven, D. M.: "Principles of Adsorption and Adsorption Processes," John Wiley & Sons Inc., Ch.2(1984).
3. Anderson, R. B.: "Experimental Methods in Catalytic Research Volume 1," Academic Press, 45(1968).
4. Chon, H. J.: "Fundamental Principle of Catalyst," Hanrimwon, Ch.2 (1995).