

## 수정진동자를 이용한 흡착특성의 측정

김병철 · 성익기 · 야마모토 타쿠지\* · 김영한†

동아대학교 화학공학과  
604-714 부산시 사하구 하단동 840번지  
\*산업기술종합연구소  
305-8565 일본 츠쿠바시 히가시동 1-1-1  
(2009년 2월 20일 접수, 2009년 5월 4일 채택)

## Measurement of Adsorption Characteristic Using a Quartz Crystal Resonator

Byoung Chul Kim, Ick Gi Sung, Takuji Yamamoto\* and Young Han Kim†

Department of Chemical Engineering, Dong-A University, 840, Hadan-dong, Saha-gu, Busan 604-714, Korea

\*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-1-1 Higashi, Tsukuba 305-8565, Japan

(Received 20 February 2009; accepted 4 May 2009)

### 요 약

흡착제의 흡착특성인 흡착표면적과 세공크기를 수정진동자를 이용하여 측정하는 방법을 제안하고 그 성능을 조사하였다. 액체질소를 활용하는 기존의 방법에 비해 상온에서 이산화탄소를 이용하기 때문에 장치가 소형이고, 조작이 간편하며 짧은 흡착시간 내 측정이 가능한 이점을 가지고 있다. 마이크로 입자의 카본 크라오젤과 대나무 활성탄에 대해 흡착특성을 측정한 측정치를 흡착능 측정기로 측정한 측정치와 비교한 결과 메조세공의 흡착제에 대해서는 유효한 측정치가 얻어진 반면 마이크로 세공의 입자에서는 다소 큰 오차를 나타내었다.

**Abstract** – A technique to measure the adsorption characteristic of surface area and pore size distribution is proposed and its performance is examined. While the existing equipment utilizes liquid nitrogen, the proposed uses carbon dioxide at the room temperature leading to the small measuring device with easy operation and short measurement time. The performance of the device has been examined with micro-particle carbon cryogel and bamboo activated carbon. The results from the proposed device compared with those of the adsorption apparatus indicate that the measurement of meso-porous material is comparable but micro-porous material gives some error.

Key words: Adsorption, Characteristic Determination, Quartz Crystal Resonator, MCC

### 1. 서 론

흡착제의 세공분포나 흡착표면적을 측정하면 흡착제의 일반적인 특성을 알 수 있기 때문에 흡착제의 특성해석에서 가장 많이 활용하는 흡착제의 특성치들이다. 이러한 특성조사에서 가장 많이 사용하는 방법은 질소가스 흡착량 측정방법이다. 종전에는 질소 흡착량의 무게를 측정하는 방법을 많이 사용하였으나 최근에는 압력을 측정하여 흡착량을 역으로 계산하는 방법을 많이 사용하고 있다. 이 방법은 피흡착 물질이 흡착됨에 따라 압력이 변화하고 이를 흡착부피로 환산하는 편리한 방법이지만, 압력의 변화가 매우 적기 때문에 적은 변화를 검출할 수 있는 센서가 필요하다. 측정은 액체 질소를 사용하여 흡착제를 초저온 상태로 유지하며 흡착량을 측정한다.

수정 진동자는 얇은 수정판의 양쪽에 금속 전극을 설치하고 전극

에 전기를 인가하면 수정판이 두께방향으로 평행하게 움직이면서 고유의 공진 주파수를 가진 전기가 발생한다. 이 주파수는 수정판의 두께와 전극에 따라 고유한 값을 가지지만, 전극표면에 다른 물질이 부착될 때 주파수의 미세한 변화가 생긴다. 예를 들어 9 MHz의 수정진동자의 전극에 1.4 ng의 무게가 추가되면 1 Hz의 주파수 감소가 일어나는 것으로 알려져 있다[1]. 이를 활용한 것이 수정 진동자 미량저울이며 미세한 물질의 무게 변화를 주파수의 변화로 나타내는 특성을 가지고 있다. 수정진동자를 이용하여 대기 중의 미량 물질이나 물속에서의 미량물질 측정에 대한 민감도의 측정 실험방법이 소개된 바 있다[2]. 이러한 수정진동자를 활용하여 여러 가지 미량측정을 통한 혼합물의 농도측정을 위하여, 전극 표면에 유기 박막을 코팅하여 기체에서의 여러 가지 유기물 농도를 측정하였다[3,4]. 유기박막은 좋은 선택성에도 불구하고 유지 보수와 안정성에 문제가 있으나, 고분자 박막이 코팅된 센서[5,6]는 이러한 단점을 개선하였다. 수정 진동자에 탄소가 코팅된 것을 사용하여 넓은 응용 범위에서 높은 안정성을 가짐을 조사하였으며, 간단한 열처리 과정

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: yhkim@mail.donga.ac.kr

\*이 논문은 부산대학교 박상욱 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

을 거쳐 재생할 수 있음을 발표하였다[7]. 또, 활성탄을 코팅하기 위하여 페놀수지를 바인더로 사용하여, 공기 중에서 여러 가지 유기물의 농도를 측정함으로써 성능을 시험하여 보았다[8]. 활성탄은 마이크로 세공을 가진 흡착제로써 작은 분자의 유기물을 흡착할 수 있는 좋은 흡착제이나, 보다 큰 분자의 측정에서는 메조 세공을 가진 물질을 수정진동자에 코팅하여 염료가 포함된 수용액에서 농도 측정을 하였다[9].

본 연구에서는 수정진동자를 이용한 미량측정 방법을 흡착제의 흡착능 측정에 활용하고자 한다. 수정진동자의 전극에 흡착제를 코팅하고 이들 흡착제의 흡착능을 이산화탄소의 흡착량으로 측정한다. 흡착제의 세공면적과 세공크기를 BET 방법으로 계산하여 기존의 방법으로 측정한 결과와 비교하고자 한다.

## 2. BET 흡착특성 계산법

흡착제의 표면에 피흡착 물질의 분자가 고르게 흡착된다고 가정하면 피흡착 물질의 양과 기체의 온도, 압력, 흡착량으로부터 흡착제의 기공특성을 계산할 수 있다. 여기서는 BET(Brunauer, Emmett and Teller) 계산법을 사용하였다. 주어진 압력에서 측정된 주파수의 변화로부터 표준상태에서 흡착된 피흡착 물질의 부피를 얻을 수 있고, 흡착제의 단위 질량당 총 흡착량을 계산할 수 있다. 단분자층의 흡착은 단위 질량당 필요로 하는 흡착부피로 BET 등온선으로부터 압력에 따른 흡착부피  $V_a$ 를 계산할 수 있다.

$$\frac{p}{V_a(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C p_0} p \quad (1)$$

여기서  $p_0$ 는 피흡착 기체의 포화 압력이고,  $C$ 는 흡착열과 관계하는 매개 변수이며 기체의 흡착열 및 액화열과 지수적으로 연관된 상수이다.  $V_m$ 은 흡착제 표면에 피흡착 기체가 단분자로 고루 흡착되었다고 가정할 때의 단분자층 기체부피이다. 압력에 따른 흡착량에서 구해진 흡착부피와의 사이에서 기울기와 절편으로부터 단분자층의 부피가 얻어진다. 이를 이용하여 다음 식들로부터 흡착 표면적과 세공부피를 각각 구할 수 있다.

$$a_s = L \sigma \frac{V_m}{22414} \quad (2)$$

단분자층 기체부피  $V_m$ 으로부터 식 (2)를 사용하여 흡착 표면적을 구할 수 있다. 여기서  $L$ 은 아보가드로 수이고,  $\sigma$ 는 흡착단면적, 즉, 흡착제의 흡착표면의 면적이다.

$$V_P = \frac{V M_g}{22414 \rho_g} \quad (3)$$

흡착세공의 부피는 식 (3)을 사용하여 구할 수 있다. 여기서  $M_g$ 는 피흡착 기체의 분자량,  $\rho_g$ 는 피흡착 기체의 밀도를 나타낸다. 흡착세공의 모양이 원통이라고 가정하면 세공부피와 표면적으로부터 평균 세공직경이 산출된다.

## 3. 실험

### 3-1. 흡착제

흡착특성의 측정에 사용된 흡착제는 마이크로 입자의 카본 크라

이오젤(MCC)[10]과 대나무 활성탄(Borim Chemical Co., Korea)을 사용하였다. 시료의 흡착 특성은 Table 1에 나타내었다. 본 연구에서 측정된 흡착특성을 기존의 기기로 측정한 값과 비교하기 위하여 흡착능 측정기기(BEL-Japan, Belsorp-max)를 사용하여 흡착능을 측정하였다. 표에 나타난 바와 같이 카본 크라이오젤의 비표면적이 대나무 활성탄보다 크며, 세공의 크기도 카본 크라이오젤이 대나무 활성탄보다 큰 것으로 나타났다. 즉, 카본 크라이오젤의 세공이 크에도 불구하고 흡착능이 더 우수함을 알 수 있다. 흡착에 이용되어진 기체는 이산화탄소이며, 고압의 이산화탄소 실린더에서 이산화탄소를 직접 공급받아 측정셀에 주입하여 흡착실험을 실시하였다. 상온에서 실험하였기 때문에 온도조절의 문제는 없었으며 고압의 이산화탄소 압력은 보통의 압력조절기로 압력을 강하시켜 실험에 사용하였다.

### 3-2. 수정진동자의 제작

실험에 사용된 수정 진동자는 은전극의 기본 주파수 8 MHz (Sunny Electronics Co., Korea)를 가지는 것을 사용하였으며 그에 따른 개략도를 Fig. 1(a)에 나타내었다. 수정 진동자의 전극은 은으로 되어있다. 흡착제가 코팅된 수정진동자를 만들어 흡착량을 측정하였다. 흡착제의 바인더로서 페놀 수지(Novolac, Dong Kwang Chem., Korea)를 사용하였다. 페놀 수지 0.3 g과 커플링제(Hansol Fine Chemical Co., Korea, LICA 38) 0.3 g을 메탄올 7.6 mL에 녹여서 10분간 교반한 용액을 만들었다. 이 용액을 수정진동자 전극 표면에 고르게 코팅하기 위하여 스핀코터(Dong Ah Trade, Korea, Ace-1020)를 사용하였다. 수정진동자를 스핀코터에 고정하기 위하여, 특수하게 제작된 실리콘 판을 스핀코터의 상판에 얹고 3,000 rpm으로 회전시키면서 마이크로 피펫을 사용하여 용액 1  $\mu$ L를 얇게 도포하고 여기에 에어 스프레이를 사용하여 흡착 물질입자를 전극에 도포하였다. 이렇게 제작된 수정진동자를 전기건조기에서 130  $^{\circ}$ C의 온도로 90분 간 건조시킨 후 10분 간 실내온도에서 냉각하였다. 도포된 입자의 양은 바인더 만 코팅된 수정진동자와 입자가 도포된 수정진동자의 주파수 차이에서 얻어졌다. Fig. 2(a)는 페놀수지만 코팅된 수정진동자의 표면 SEM 사진이고, Fig. 2(b)는 대나무 활성탄의 입자 사진이며, Fig. 2(c)는 활성탄을 도포한 수정진동자의 사진이다. Fig. 2(b)와 2(c)를 비교하면 수정진동자의 표면에 대나무 활성탄 입자가 도포되어 있는 것을 알 수 있다.

수정진동자를 설치하는 실험용 셀은 Fig. 1(b)에 나타난 것처럼

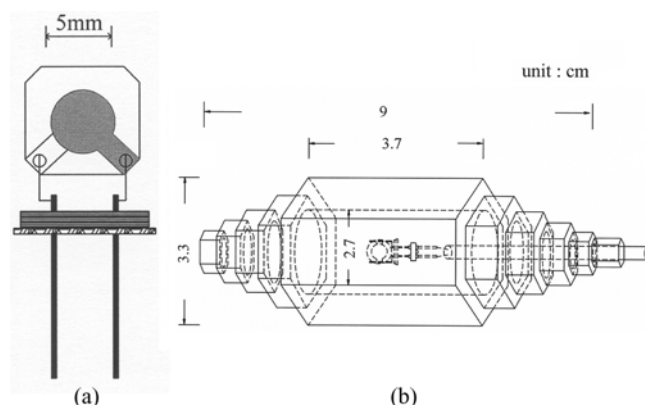


Fig. 1. Schematic diagrams of a quartz crystal resonator (a) and measuring cell module (b).

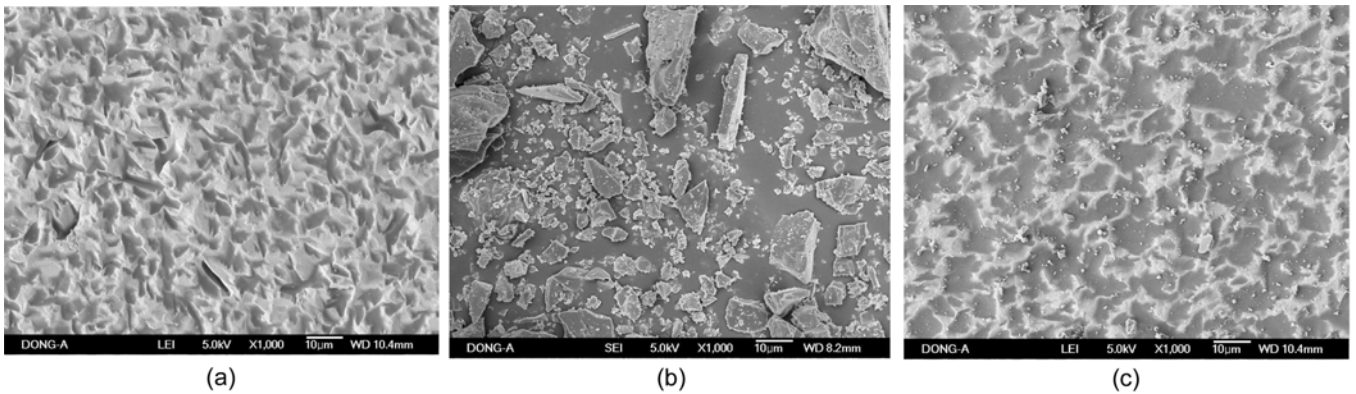


Fig. 2. SEM photographs of phenol resin only resonator (a), bamboo activated carbon particles (b) and carbon coated resonator (c).

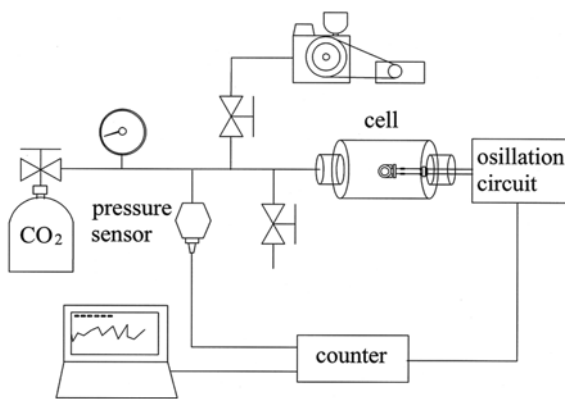


Fig. 3. Experimental setup.

황동제의 배관용 재료를 사용하여 공기의 배출과 이산화탄소의 주입이 용이하게 제작하였고, 수정진동자와 공진회로를 연결하는 도선은 1/8인치 동관에 실리콘 수지를 주입하여 밀봉하였다. 수정진동자의 주파수를 측정하기 위하여 자체 제작한 주파수 카운터를 사용하였으며 측정자료는 PC에 저장하였다. 실험의 압력은 다이얼 압력계와 압력변환기를 병행 사용하여, 실험조작이 원활하고 압력 측정치의 PC 저장이 쉽도록 하였다.

### 3-3. 실험 방법

흡착제가 코팅된 수정진동자를 셀에 장착하고 장치를 Fig. 3과 같이 조립하여 전기를 연결한 후, 주파수가 안정화될 때까지 약 10분 간 방치하였다. 주파수가 안정되면 장치에 연결되어 있는 모든 밸브들을 잠그고 진공펌프에 연결된 밸브만 열어서 약 10분 간 셀을 감압시켰다. 감압이 끝나면 감압펌프에 연결된 밸브를 잠그고 이산화탄소 bombe와 연결된 밸브를 열어 셀 내의 압력을 0.1 MPa에서 시작하여 10분 간격으로 0.3 MPa씩 압력을 상승하였다. 최고 1.5 MPa까지 이산화탄소를 주입하였다. 이때 측정된 주파수 및 압력은 주파수 카운터와 압력변환기를 통해 PC에 지속적으로 저장되었다. PC에 의해 저장된 주파수 및 압력은 실험이 끝난 후 자료정리에 사용하였다.

## 4. 결과 및 고찰

흡착제를 도포한 수정진동자를 이용한 측정실험에 앞서 압력변화에 따른 수정진동자의 공진주파수 변화를 측정하기 위하여 공 수

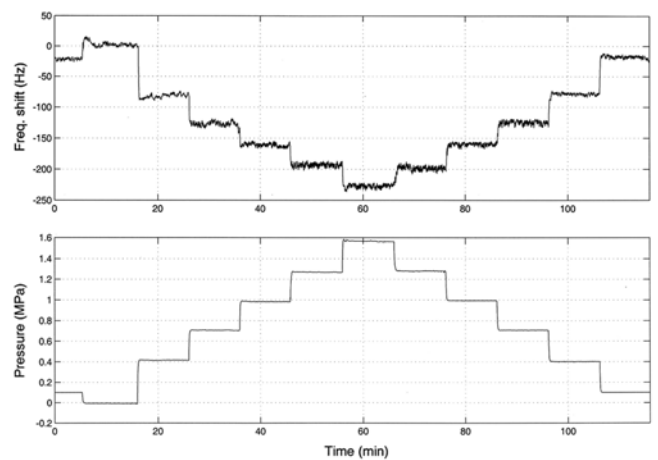


Fig. 4. The variation of resonant frequency with the manipulated pressure of carbon dioxide at room temperature in a blank quartz crystal resonator.

정진동자를 사용하여 동일한 이산화탄소 주입실험을 먼저 실시하였다. Fig. 4는 공실험의 결과를 나타낸 것이다. 처음 대기압 상태에서 측정셀을 진공으로 하고 0.3 MPa 단위로 압력을 증가시키면서 공진주파수를 연속 측정한 그림이 상부그림이며 압력의 변화를 표시한 그림이 하부 그림이다. 압력이 상승하면 주파수가 감소함을 보여주고 있다. 동일한 실험을 3회 실시하여 실제 측정실험에

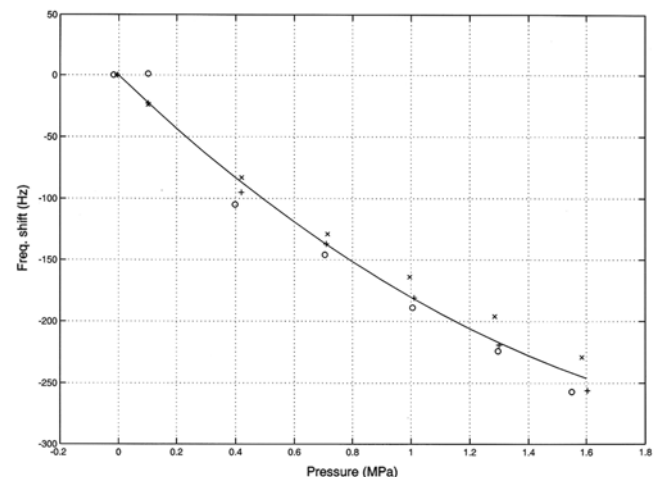


Fig. 5. A plot of resonant frequency and pressure for three runs of blank tests.

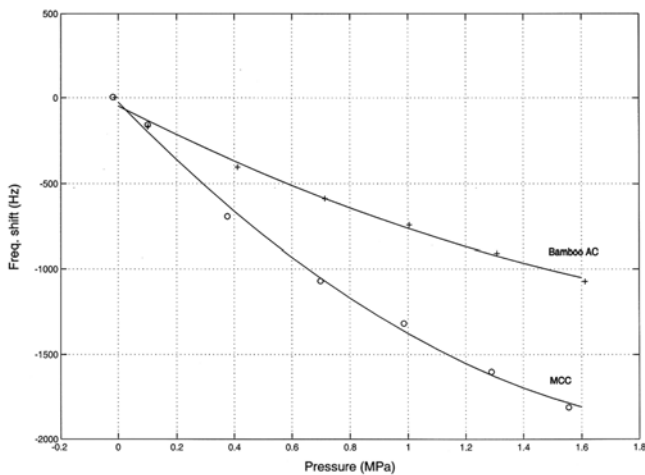


Fig. 6. The variation of resonant frequency of MCC and bamboo activated carbon at different pressure.

Table 1. Computed surface area and pore size and their reference values of MCC and activated carbon

Adsorbate	Surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )		Pore diameter (nm)	
	Measured	Reference	Measured	Reference
MCC -1	1193	1123	3.7	7.1
-2	1113		3.4	
-3	1354		3.8	
Activated carbon -1	195	636	3.5	1.94
-2	212		3.9	
-3	198		3.8	

서 얻은 공진주파수에서 공실험 값을 제외하고 흡착특성치를 계산하였다. Fig. 5는 이들 공실험 결과를 1개의 곡선으로 만든 것이다. 실제 계산에서는 이 곡선으로 얻은 압력보정치를 사용하였다.

흡착특성을 측정하는 2 종류의 흡착제 MCC와 대나무 활성탄을 각각 사용하여 이산화탄소 흡착시험을 실시한 결과가 Fig. 6에 나타나 있다. MCC의 경우가 대나무 활성탄에 비해 훨씬 많은 흡착량을 가짐을 알 수 있다. 이러한 압력에 따른 흡착량을 이용하여 식 (2)와 (3)으로부터 세공면적과 세공직경을 계산하여 Table 1에 정리하였다. 표에서 알 수 있는 바와 같이 MCC의 경우는 기존의 질소를 이용한 흡착능 측정기기로 측정된 결과와 유사한 세공면적을 얻었으나 세공경은 기존기기의 측정결과에 비해 반 정도의 값을 가진 것으로 측정되었다. 이는 상온에서의 흡착실험이며 질소에 비해 상대적으로 분자의 크기가 큰 이산화탄소가 흡착제의 세공에 충분히 흡착되지 않은 것으로 판단된다. 대나무 활성탄의 경우 흡착면적이 질소흡착의 기존 장치로 측정된 결과에 비해 매우 적은 것은, 흡착 기체인 이산화탄소의 분자 크기가 질소에 비해 큰 반면에 메조 세공이 없는 대나무 활성탄에 충분히 흡착이 이루어지지 않아 흡착면적이 적은 것으로 계산되었다. 반면에 세공의 크기가 큰 것으로 나타난 것은 마이크로 세공은 충분히 측정되지 않은 데 비해 상대적으로 큰 세공에 흡착이 많이 되어 세공직경이 큰 것으로 측정되었다.

Fig. 7과 8은 흡착능 측정기기로 측정한 MCC와 활성탄의 세공 분포를 각각 나타낸 그림이다. MCC의 경우 메조크기의 세공을 많이 가지고 있는데 비하여 활성탄은 거의 갖고 있지 못하기 때문에

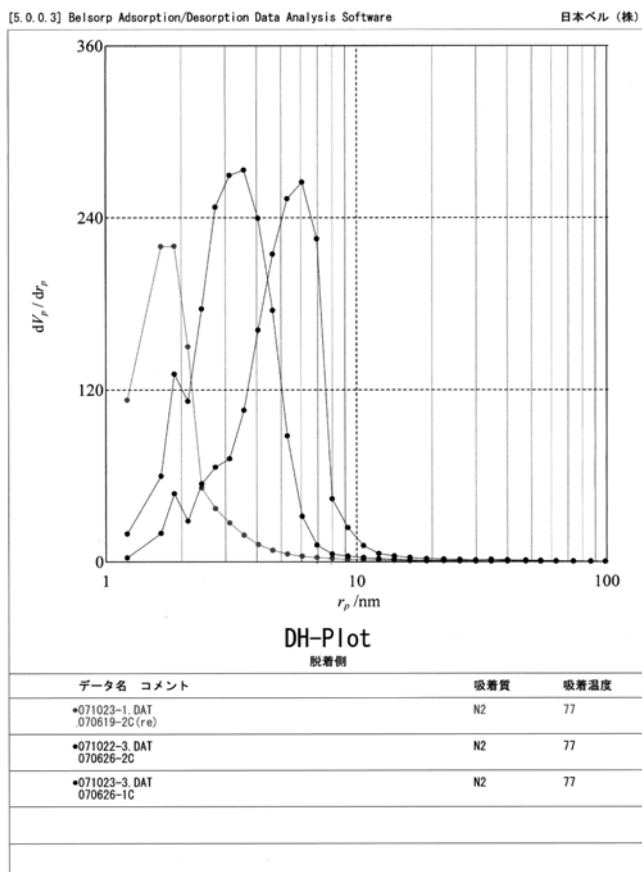


Fig. 7. Pore size distribution of MCC.

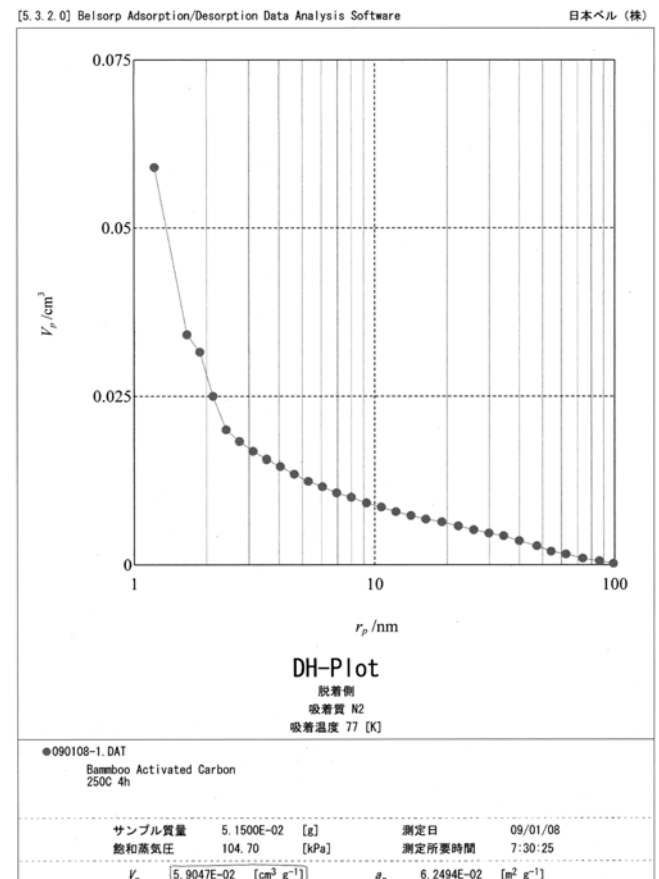


Fig. 8. Pore size distribution of bamboo activated carbon.

Fig. 5에서와 같이 이산화탄소의 흡착량도 적고 수정진동자를 이용한 흡착면적의 계산치가 실제의 흡착면적에 비해 매우 적게 나타나 있다. 세공크기의 경우 MCC는 실제보다 적게 계산되고 활성탄은 많은 것으로 계산되었는데 이는 수정진동자를 사용하는 방법이 세공크기를 계산하는 데는 적절하지 않음을 보여준다.

본 연구에서 활용한 수정진동자를 이용한 흡착제의 세공특성 측정방법은 기존 측정법에 비해 몇 가지 이점을 가지고 있다. 우선 상온에서 흡착시험을 하기 때문에 실험조작이 간편하고 액체질소를 사용할 때처럼 저온유지를 위한 장치가 필요하지 않으며 상온에서 흡착실험을 하기 때문에 흡착속도가 빨라 평형에 도달하는 시간이 매우 짧다. 그러므로 흡착측정의 시간이 많이 소요되지 않는다. 또, 시험에 사용하는 피흡착 물질이 기체의 이산화탄소이므로 쉽게 구할 수 있고 취급이 용이하다. 보통의 흡착능 측정방식은 평형에 도달하는 시간이 많이 소요되고 공정에 직접 연결하는 인라인 측정이 불가능하지만 수정진동자를 이용한 흡착능 측정방법은 공정의 기체를 직접 피흡착 물질로 사용할 수 있는 이점이 있어 다양한 인라인 응용이 가능한 장점을 가지고 있다.

## 5. 결 론

수정진동자를 이용하여 흡착제의 흡착특성인 흡착표면적과 세공크기를 측정하는 새로운 방법을 제안하였다. 기존의 방법이 액체질소를 많이 이용하는데 비해 기체의 이산화탄소를 이용하기 때문에 조작이 간편하고 흡착시간이 매우 짧은 이점을 가지고 있다. 마이크로 입자의 카본 크라오젤과 대나무 활성탄에 대해 흡착특성을 측정하여 기존의 방법으로 측정한 측정치와 비교한 결과 메조세공의 흡착제에 대해서는 유효한 측정치가 얻어진 반면 마이크로 세공의 입자에서는 다소 큰 오차를 나타내었다.

## 감 사

본 논문은 교육과학기술부의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행되었습니다(KRF-2008-314-D00069).

## 사용기호

$a_s$	: BET surface area [ $m^2/g$ ]
$C$	: parameter related to heat of adsorption [-]
$L$	: Avogadro number [-]
$M_g$	: molecular weight of adsorbate [-]
$p$	: pressure [Pa]
$p_0$	: saturation pressure [Pa]

$V$	: adsorbed volume at adsorption pressure [ $cm^3$ ]
$V_a$	: adsorbed volume [ $cm^3$ ]
$V_m$	: monomolecular layer volume [ $cm^3$ ]
$V_p$	: pore volume [ $cm^3/g$ ]

## 그리스 문자

$\sigma$	: monomolecular layer surface area [ $cm^2$ ]
$\sigma_g$	: adsorbate density [ $kg/cm^3$ ]

## 참고문헌

1. Choi, K. J., Kim, Y. H., Chang, S. M., Egawa, A. and Muramatsu, H., "Characterization of Aluminum Corrosion with a Quartz Crystal Analyzer," *Anal. Chim. Acta.*, **386**, 229-236(1999).
2. Kim, B. C. and Kim, Y. H., "Sensitivity Determination of a Quartz Crystal Resonator for Practical Materials," *Japanese J. Appl. Phys.*, **46**, 7490-7495(2007).
3. He, W., Liu, Z. X., Du, X. S., Jiang, Y. D. and Xiao, D., "Analytical Application of Poly{methyl[3-(2-hydroxy-3,4-difluorophenyl) propyl siloxane} as a QCM Coating for DMMP Detection," *Talanta*, **76**, 698-702(2008).
4. Ying, Z. H., Jiang, Y. D., Du, X. S., Xie, G. Z., Yu, J. S. and Wang, H., "PVDF Coated Quartz Crystal Microbalance Sensor for DMMP Vapor Detection," *Sens. and Actuators B*, **125**, 167-172(2007).
5. Garg, A., Heflin, J. R., Gibson, H. W. and Davis, R. M., "Study of Film Structure and Adsorption Kinetics of Polyelectrolyte Multilayer Films: Effect of pH and Polymer Concentration," *Langmuir*, **24**, 10887-10894(2008).
6. Jia, X., Tan, L. A., Xie, Q. G., Zhang, Y. Y. and Yao, S. Z., "Quartz Crystal Microbalance and Electrochemical Cytosensing on a Chitosan/Multiwalled Carbon Nanotubes/Au Electrode," *Sens. Actuators B: Chem.*, **134**, 273-280(2008).
7. Kim, J. M., Chang, S. M., Suda, Y. and Muramatsu, H., "Stability Study of Carbon Graphite Covered Quartz Crystal," *Sens. Actuators A: Phys.*, **72**, 140-147(1999).
8. Kim, Y. H. and Choi, K. J., "Fabrication and Application of an Activated Carbon-Coated Quartz Crystal Sensor," *Sens. Actuators B*, **87**, 196-200(2002).
9. Park, Y. M., Kim, Y. H. and Yamamoto, T., "Determination of Dye Concentration in Water Using Mesoporous Particle Coated QCR Sensors," *Sens. Actuators B: Chem.*, **125**, 468-473(2007).
10. Yamamoto, T., Ohmori, T. and Kim, Y. H., "Preparation and Characterization of Monodisperse Carbon Cryogel Microspheres," *Micropor. Macropor. Mater.*, **112**, 211-218(2008).