

粉體의 表面積 測定法の 比較

姜 錫 浩*

Comparison of 3 Methods Determining Surface-area of Powders

*Suk-Ho Kang

Young-Nam Univ.

Abstract

The specific surface-area of TiO_2 , SiO_2 and CaCO_3 powders are determined by 3 commonly used techniques. For rapid and inexpensive measurement of surface-area of a pigment such as titanium oxide, the photometric suspension method is more reliable than the air-permeability method, while the surface-area of some ceramic raw materials such as quartz and calcite powders may be determined in a better accuracy, 40% more, by the latter than by the former.

In any case, the 2 methods mentioned above does not give any true surface-area, which must be determined only thru the BET method. For titanium oxide powder, the specific surface-area measured by the photometric method is 1/4 of that by the BET method, and for calcite powder, that measured by the airpermeability is 1/8 of that by the 1-point gas-adsorption method by areameter.

1. 서 론

고체 분말의 표면적은 相轉位속도, 물질전달속도 및 화학반응속도에 영향을 미친다. 또한 촉매제, 촉매효과 및 요업원료의 특성에도 큰 역할을 하므로 신속하고 정확한 표면적 측정이 요구된다. 여기에 일반적으로 사용되는 측정법의 3種은 기체흡착법, 광학적방법 및 유체투과법이 사용되는데 각각은 모두 다른 물리적 원리에 근본을 두는 방법이므로 기체흡착법을 제외하고는 정확한 표면적 측정이 곤란하다. 그러나 특수한 분야에서 사용되는 위의 방법의 상호관계는 정확하게 이루어 질수가 없고 경험적 바탕에 의해서만 비교 될 수가 있다. Mathews¹⁾는 유체투과법에 의한 측정치가 BET 法에 의한 측정치와 매우 큰 차이가 있음을 보고하였다.

*嶺南工大 化學工學科

이러한 큰 차이는 근본적으로 다른 두가지 측정원리에 그 원인을 찾을 수 있으므로 본 논문에서는 광학적 방법에 의한 표면적 측정치를 비롯한 3가지 방법에 의한 표면적 측정결과에 대하여 고찰하였다.

2. 이 론

2.1. 유체투과법

분체의 충전층에서는 접촉된 각 입자사이에 형성되는 공간을 통하여 밀도 ρ , 점도 η 인 유체가 투과하면 유체가 충전층 두께 l 을 통과하는 속도 \bar{v} 는 분말고체의 표면적에 관계가 있다. (Fig. 1)의 model에서 흐르는 유체는 입자 접촉에서 생기는 모세관 속을 층류범위에서 흐르므로 모세관 직경의 次元은 분체표면

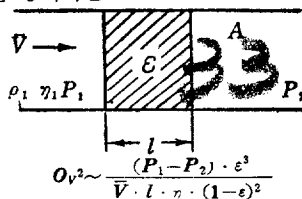


Fig. 1 principle of Flow-Permeability

628

적에 대한 공극부피의 비와 같아진다. 이러한 개념을 기초로하여 Carman-Kozeny 식²⁾이 성립한다.

$$O_V = \frac{\Delta p}{V \eta l} \cdot \frac{\epsilon^3}{(1-\epsilon)^2} \cdot \text{const.} \quad (1)$$

위의 식을 기본원리로한 표면적 측정 장치는 여러가지가 고안되어 있으나 충전층의 압력감소 Δp 가 일정하게 유지되는 장치로서 Lea-Nurse³⁾의 고안과 Δp 가 변하는 장치로서 Blaine^{4,5)}형이 있다.

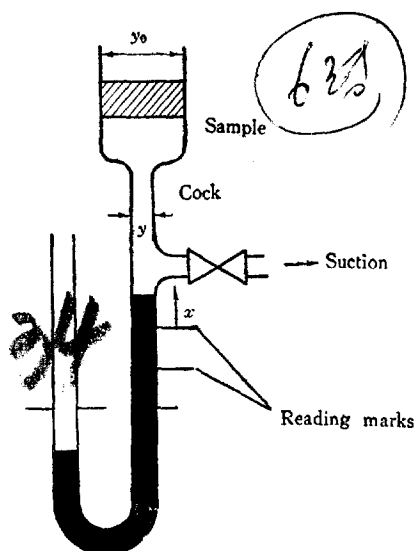


Fig. 2 Schematic Diagram of Blaine Gas Permeability Method

Fig. 2는 Blaine 장치의 원리를 표시한 것으로 압력감소 $\Delta p = 2x\rho g$ 가 되며 충전층을 통과하는 유체의 유속 \bar{V} 는 manometer 액면 y 의 강하속도 $\frac{dx}{dt}$ 와 더불어 다음과 같은 관계식을 준다.

$$\bar{V} y_0^2 = -\frac{dx}{dt} y^2(x) = -C \frac{dV(x)}{dt} \quad (2)$$

(2)식의 우변은 y 가 일정한 경우에 성립한다. (1)

식의 \bar{V} 를 (2)식에 대입하면

$$-C \frac{dV}{dt} \frac{1}{y_0^2} = \frac{2x\rho g \epsilon^3}{O_V^2 V l \eta (1-\epsilon)^2} \cdot \text{const.} \quad (3)$$

이되고 변수분리한 후 적분하면

$$O_V = \frac{y_0^2 \rho g \text{const.}}{l \eta} \cdot \frac{\epsilon^3}{(1-\epsilon)^2 (t_2 - t_1)} \frac{1}{C \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{dx}} \quad (4)$$

가 되고 오른쪽 끝항은 manometer 球部의 모양에 따라서 결정되는 장치의 고유 값이다. 市販되는 blaine 장치의 球部는 직원통형이므로 그 부피 $V = \frac{\pi}{4} y^2 x$ 에서 $C = \frac{4}{\pi}$ 가 되고 따라서 blaine 장치에 직접 응용되는 식을 얻는다. 즉

$$\begin{aligned} O_V &= \frac{g \rho \text{const.}}{l \eta} \cdot \left(\frac{y_0}{y}\right)^2 \frac{\epsilon^3}{(1-\epsilon)^2 (t_2 - t_1)} \frac{1}{l_n \frac{x_1}{x_2}} \\ &= k \frac{\epsilon^3}{(1-\epsilon)^2} \frac{t_2 - t_1}{\eta} \end{aligned} \quad (5)$$

여기서 k 는 장치에 따라서 결정되는 고유상수로서 주어진다.

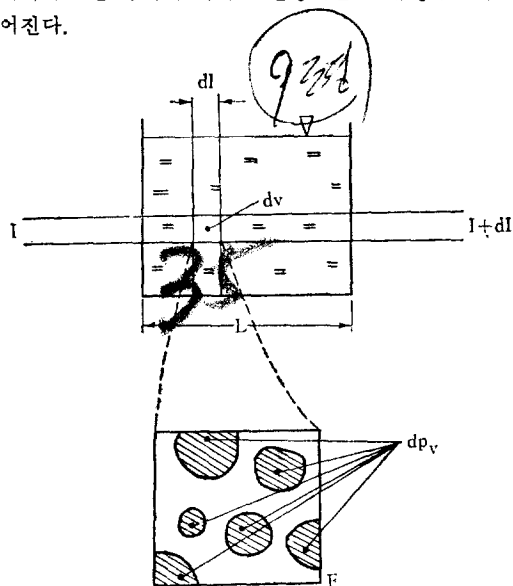


Fig. 3 Principle of Surface Area Measurement by Photometric Sedimentation-Suspension

2. 2. 광학적 방법

분체분말을 포함하는 저 농도 현탁액에 투사된 일정 파장의 빛의 세기 I 는 현탁액 속의 입자에 의하여 산란되어 감소하는 Lambert-Beer 의 법칙에 의하여 다음 식으로 표시된다.

$$\text{Transmission: } T = \frac{I}{I_0} = e^{-A_V C_V L} \quad (6)$$

$$\text{즉, } A_V = -\frac{\ln T}{C_V L} \quad (7)$$

그러나 고체입자의 부피와 관계있는 현탁액이 들어있는 관을 통해서 측정되는 입자의 분산 단면적 A_V 와 동일입자의 기하학적 투영면적 P_V 의 관계는 입자 크기 x_p 를 포함하는 monodispersed suspension 인 경우에

$$A_V = K(x) P_V \quad (8)$$

로 표시된다. 또 구형입자에 대하여는

$$P_V = \frac{1}{4} O_V \quad (9)$$

가 되므로 (8), (9)식을 합하면

$$O_V = 4A_V \frac{1}{K(x)} \quad (10)$$

이 된다. 여기서 $K(x)$ 는 extinction coefficient 로서 입자크기에 영향을 받는 값이며 $3 < x < 50 \mu$ 범위에서는 1로 둘 수 있다.⁶⁾

만일 현탁액에 들어있는 입자의 분포가 좁은 범위에 걸쳐 있다면 $150 < A_V \text{ cm}^{-1} < 15000$ 의 범위에서 다음의

실험식을 적용하여 분체의 부피기준 비표면적 O_V 를 구한다.⁶⁾

$$O_V \approx 13.1 A_V^{0.77} \quad (11)$$

2. 3. 기체흡착법

고체표면에 상온상압에서 매우 약한 Van der Waals 힘에 의하여 흡착되어 있는 대기중의 여러가지 기체분자를 각압 제거한 후 분자직경이 알려져 있는 낮은 흡착열을 가진 He 등의 기체를 낮은 온도에서 입자표면에 흡착시켜서 단분자층을 이루는데 소비된 기체의 부피를 측정하는 방법은 매우 많이 알려져 있다.^{7,8,9,10)} 흡착기체의 비점에서의 포화증기압 P_0 와 입자표면의 기체분압 P 의 비 P/P_0 가 0.05~0.25 의 범위에서는 다음식이 성립한다.

$$\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (12)$$

실제의 측정에 있어서는 흡착에 소비되는 기체의 양은 부피로 측정하는 대신에 압력증가 ΔP 로 측정되기 때문에

$$\frac{P/P_0}{\Delta P(1-P/P_0)} \approx \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{(V_m C)P_0} P \quad (13)$$

$$Y = a + bP \quad (14)$$

로 표시할 수도 있다. 식(13)으로 부터 V_m 을 구하고 흡착표면에서의 기체분자의 투영면적을 이용하여 분말의 질량기준 표면적 O_m 을 구할 수 있다.

만일 $C \gg 1$ 이라면 (12)식은

$$\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)} \approx \frac{1}{V_m} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (15)$$

라고 볼 수 있으므로

$$V_m = V \left(1 - \frac{P}{P_0} \right) \quad (16)$$

으로부터 분체의 표면적을 $\frac{P}{P_0}$ 의 단일점 측정으로 계산할 수 있다. 이 원리를 이용한 장치가 AREA meter이다. ^{12,13)}

3 실험 및 결과

3. 1. 유체투과법에 의한 측정.

측정에 사용된 blaine gauge는 서독 Satorius 회사製로서 장치상수—(5)式 참조—

k 는 456.3g/sec²cm³이다. A, B, 두 종류의 석회석 분말시료는 각각 -230+270 mesh 및 -270 mesh(U.S. Tyler mesh)로 선별된 것을 다시 四分法에 의하여 취하고 부피가 1.8cm³ 정도가 되도록 충전량 m 을 결정한다. 충전될 분체 질량 m 은 $m = \rho_s V(1 - \epsilon)$ 에서 $\epsilon = 0.5(\pm 1\%)$ 가 되도록 결정한다. U字形인 blaine gauge의 충전관에 시료를 채운뒤 표면을 고르게하고 다시 정확한 충전층 높이를 잰다. 장치의 흡기변으로 manometer fluid를 일정 높이 이상까지 흡상한 다음, 일정량의 공기가 충전층을 통과하는데 걸리는 시간 t 를 두 표점을 이용하여 측정하고 (5)式으로부터 분체 단위 부피당 표면적 O_V 를 계산하고 단위 질량당의 비표면적 $O_m = O_V \cdot \frac{1}{\rho_s}$ 로 구한다. 3종시료에 대한 비표면적치를 Table 1에 나타냈다.

Table 1. Specific Surface Area of Several Powders Measured by Air-Permeability

	Titanium Oxide	Calcite A	Calcite B
Density, g/cm ³	3.84	2.71	2.64
Bed Volume, cm ³	1.838	1.838	1.838
Powder packed, g	2.0408	2.515	2.62
Void Fraction, —	0.711	0.505	0.46
Volume-based Surface Area, cm ⁻¹	6.31×10^4	5.960×10^5	6.83×10^5
Mass-based Surface Area, m ² /g	1.64	0.22	0.258

3. 2. 광전 비색계를 이용한 침강법

사용한 광전계는 日本國 Erma製 Type N5의 photoelectric photometer이고 두께 1.9cm의 비색관을 사용하였다. 비색관에는 10~15g 정도의 현탁용매로서 Na₂P₂O₇ · 10 H₂O를 물 1l에 1.35g 녹힌 수용액을 넣고 부피농도 $C_V < 0.1\%$ 되도록 분체시료를 가하여 응

집이 일어나지 않도록 충분히 흔들어 준 다음에 공기 기포가 현탁액 중에 머물지 않도록 5분동안 서서히 비색관의 상부를 뒤집어서 입자의 침전이 일어나지 않도록 한 후 즉시 광전계에 넣어서 Na—光으로 투과량을 측정하였다. 광전계의 투과광속이 안정되도록 측정 전에 1시간 가량 switch-on 하였다. $C_V < 0.1\%$ 범위의 몇가지 분체농도에 대한 광속 투과 밀도 $-l_n T$ 를 측정하여 $-l_n T/C_V$ 의 plot가 일정한 기울기 $\alpha = \frac{-l_n T}{C_V} = L \cdot A_V$ 가 되는가를 확인하고 Fig. 4 으로부터 α 를 구하여 $A_V = \frac{\alpha}{L}$ 를 결정하고 (5)式으로부터 O_V 를 계산하였다. TiO₂와 같은 미세립자의 시료는 $C_V \sim 0.01\%$ 부근에서 조차도 광전계에 의한 투과를 측정이 곤란하므로 $C_V = 0.1\%$ 정도의 TiO₂ · Na₂P₂O₇ · H₂O 현탁액을 다시 Na₂P₂O₇ · H₂O 현탁용매에 희석하여 그 농도를 $C_V \sim 10^{-5}$ 분率($C_V \sim 0.001\%$)로 조절하여 분석하였다. 희석과정에서 올 수 있는 실험치의 부정확성은 희석전 후에 현탁액을 정밀 측정함으로써 어느정도 막을 수가 있었고, TiO₂의 몇가지 농도에서 일정한 α 값을 얻었으나 직선으로부터 벗어나는 정도가 quartz 분말 보다는 크고 calcite 분말과는 비슷한 정도로 정확한 결과를 주었다(Fig. 4).

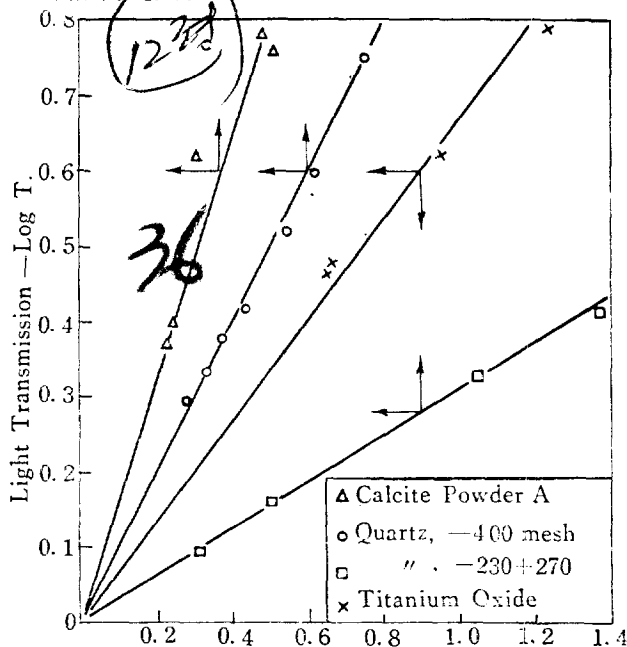


Fig. 4 Light Transmission ($-\log T$) vs. Volume Concentration (C_V)

산화티탄, 2종의 규석분말, 2종의 석회석 분말의 광전법에 의한 표면적 측정치를 Table 2에 나타냈다.

Tbale 2. Specific Surface Area Measured by Photo-metric Suspension

	Titanium Oxide	Quartz Powder		Calcite Power	
		A -230+270	B -400	A -230+270	B -270mesh
$\rho_s, \text{g/cm}^3$	3.98	2.65	2.65	2.72	2.64
O_v, cm^{-1}	7.93×10^4	1.26×10^3	3.02×10^3	4.27×10^3	4.40×10^3
$O_m, \text{m}^2/\text{g}$	1.99	0.048	0.114	0.157	0.167

3.3. 기체 흡착법에 의한 측정.

BET 장치¹⁴⁾는 Taylor Instrument Inc의 기록계가 붙어있는 differential manometer M, 장치 內 절대압을 측정하는 cold-cathode ionization gauge, gas holder로부터 측정 cell 사이에 있는 capillary tube k_p , k_k 및 비교 cell과 측정 cell로 구성 되어있고 모든 부분은 석영 유리관으로 연결되었다. (Fig. 5)

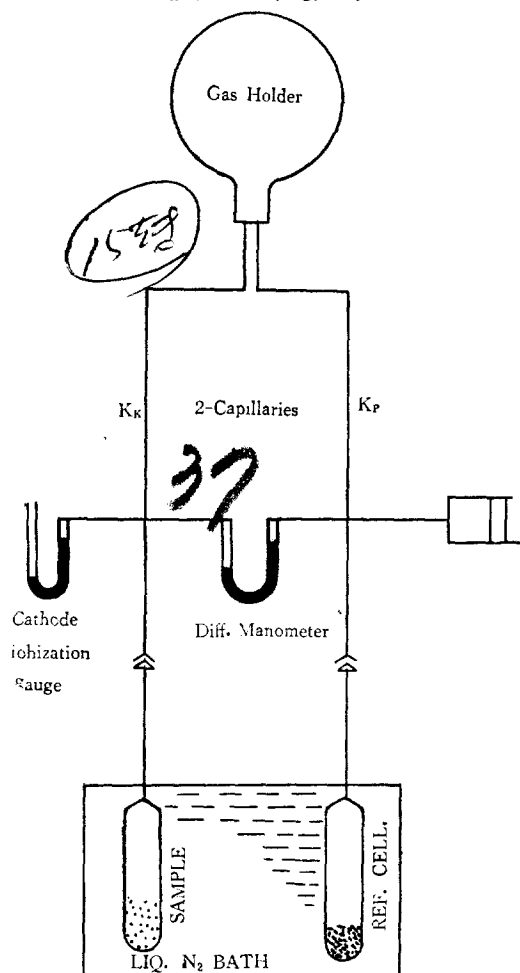


Fig. 5 Schematic Diagram of BET Apparatus

3~5g의 TiO_2 나 quartz 분말 시료를 흡착관 속에 넣어 질소 gas를 통하면서 2시간 동안 200°C 로 가열 건조하여 BET 장치에 연결하고 가열감압 한후 He gas를 주입하고 다시 가열 감압하여 He gas를 또 주입 하여서 분체 표면에 흡착 되있는 공기 및 수분을 제거하는 과정을 2~3회 반복 하였다. 최종적으로 150°C 정도로 가열하면서 2×10^{-2} torr 까지 감압한후 흡착관의 대부분이 액체질소 표면 아래에 담기도록 하고 실험이 계속되는 동안 액체질소의 표면을 자동조절 펌프로서 일정하게 유지 하였다. 감압된 흡착관에 연결된 모세관을 통하여 Ar gas를 주입하면서 비교관과 흡착관의 압력변화를 50 torr 까지 기록계에 기록하고 기록계에 얻어진 곡선 Fig. 6 으로부터 $\Delta P, \frac{P/P_0}{(1-P/P_0)} \Delta P$

를 이용하여 Fig. 7 와 같은 직선을 얻고 직선의 기울기 b , 절편 a 로 부터 Ar기체가 분체 표면에서 단 분자 층을 이루는데 소비된 부피 V_m 을 구하여 비표면적을 구 하였다.

Table 3은 2종의 분체 시료에 대한 측정치를 나타낸 것이다.

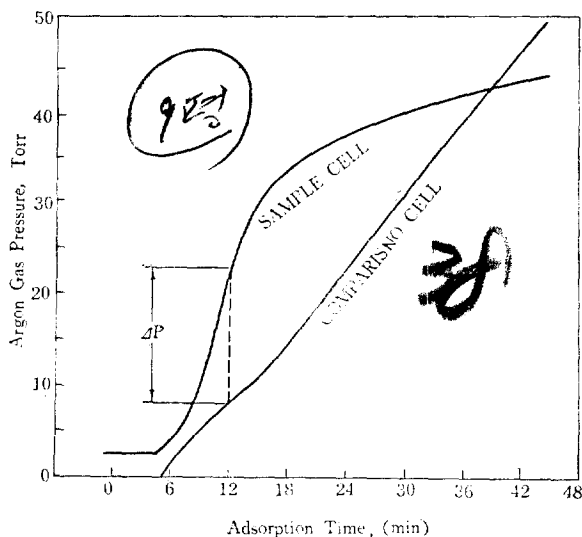


Fig. 6 Gas Pressure Changing with Time in Adsorption Column During Ar-Adsorption

Table 3. Specific Surface-area (m^2/g) measured by Gas Adsorption Methods

Titanium Oxide	Calcite B	Quartz B
BET	AREA meter	BET
7.85	8.08	2.20
8.06	7.96	2.09
7.97		
		0.94
		1.04

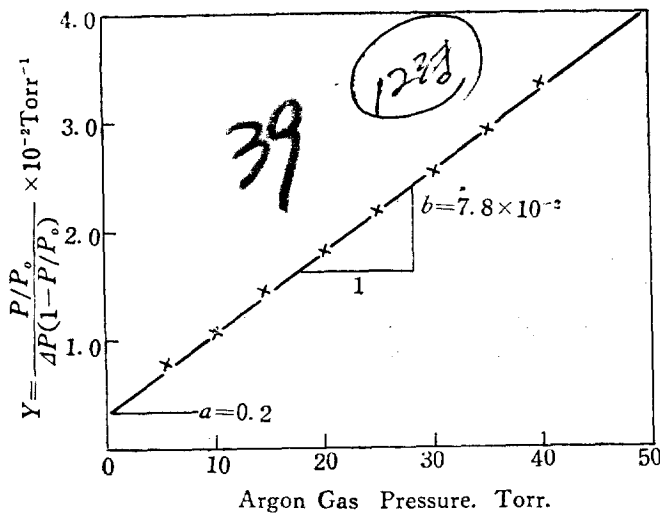


Fig. 7 Plot of P/P_0 vs. $\frac{P/P_0}{1-P/P_0}$ to Calculate V_m

Haul and Dümbgen 에 의한 一點測定法의 원리를 이용한 장치 AREA meter(Ströhlein Co., West Germany)에 의한 측정결과는 TiO_2 에 대해서 BET法과 일치하는 결과를 나타낸다. AREA meter의 구조를 Fig. 9에 圖示하였는데 이 방법에 의한 비표면적은 실험식¹²⁾ $O_m = \frac{A \cdot \Delta h}{M} + \frac{B}{\mu_s}$ 로 부터 구한다. A, B는 장치구조, 흡착판과 비교판의 압력차이 Δh , 및 대기압 P_B 에 의해서 결정된다. Fig. 8은 A, B의 값을 간단히 구할 수 있는 nomograph이다.

4. 고찰과 결론

B. H. Kaye¹⁵⁾는 투과법에 의한 분말의 측정에 있어서 장치의 특성과 관계 있는 manometer fluid의 강하 속도 $\frac{d(\log x)}{dt}$ 가 두 標點 사이에서는 단일 시료에 대하여 일정한 값을 가져야만 표면적 측정치가 재현성을 갖는다는 것을 추정하였고 이러한 조건을 만족하는 범위에서는 분말 충전층의 공극률 $\epsilon^{3/2}$ 에 표면적 값이 비례함을 발표하였다. 이 사실에 근거를 둔 실험을 저자는 10여종의 분체시료에 대하여 시행하였으며 매우 정확한 一致를 보였다. ¹⁶⁾

그러나 이들 측정결과가 BET法에 의한 결과와는, TiO_2 에 대하여, $\frac{1}{5}$ 정도의 작은 값을 나타낼 뿐이다. D. H. Mathews¹⁾는 투과법과 흡착법에 의한 여러가지

분말 시료의 비표면적 값의 비가 $\frac{1}{2} \sim \frac{1}{800}$ 정도로 달리 측정된 결과를 발표 하였다. 흡착법에 의한 표면적은 분체입자 표면의 凹面 뿐만 아니라 internal pore의 표면적도 포함하지만 투과법에 의한 표면적치는 후자를 포함하지 않을뿐 아니라 입자표면의 凹面の 일부도 기체의 투과 속도에 영향을 줄 수 없는 경우가 있다. 또 인접한 입자의 접촉 부분에 의한 투과속도의 감소 즉 표면적 치의 증가가 생긴다. 이 현상은 光沈澱法에 의한 表面積値보다 큰 값을 주는 원인이 된다. calcite 粉末과 quartz 粉末의 表面積이 이 방법으로 측정한 것이 광침전법에 의한 것보다 40% 더 큰 값을 준다. 그러나 TiO_2 의 경우에는 광침전법에 의한 값이 공기투과법에 의한 것 보다 20% 큰 값을 나타내는데 이것은 TiO_2 의 粉末이 $1 \sim 10 \mu$ 정도의 微細粒子이고 多孔性이기 때문이다. 이 다공성은 공기투과 시험장치에서 공극률 $\epsilon=0.7$ 이상으로써 calcite의 경우($\epsilon=0.5$)보다 큰 현상으로 부터 확인된다.

또 SiO_2 粒子에 대한 BET 측정치는 광침전법에 의한 값의 9배 정도의 측정치, TiO_2 에 있어서는 4배 정도의 측정치를 얻었는데 이는 投射光速이 현탁액内の 입자의 형태, 즉 입자의 형상에 따라서 상당한 영향을 받기 때문이다. ⁶⁾

이러한 考察로부터 다음과 같은 결론에 도달한다. TiO_2 , calcite 및 quartz 試料에 대하여

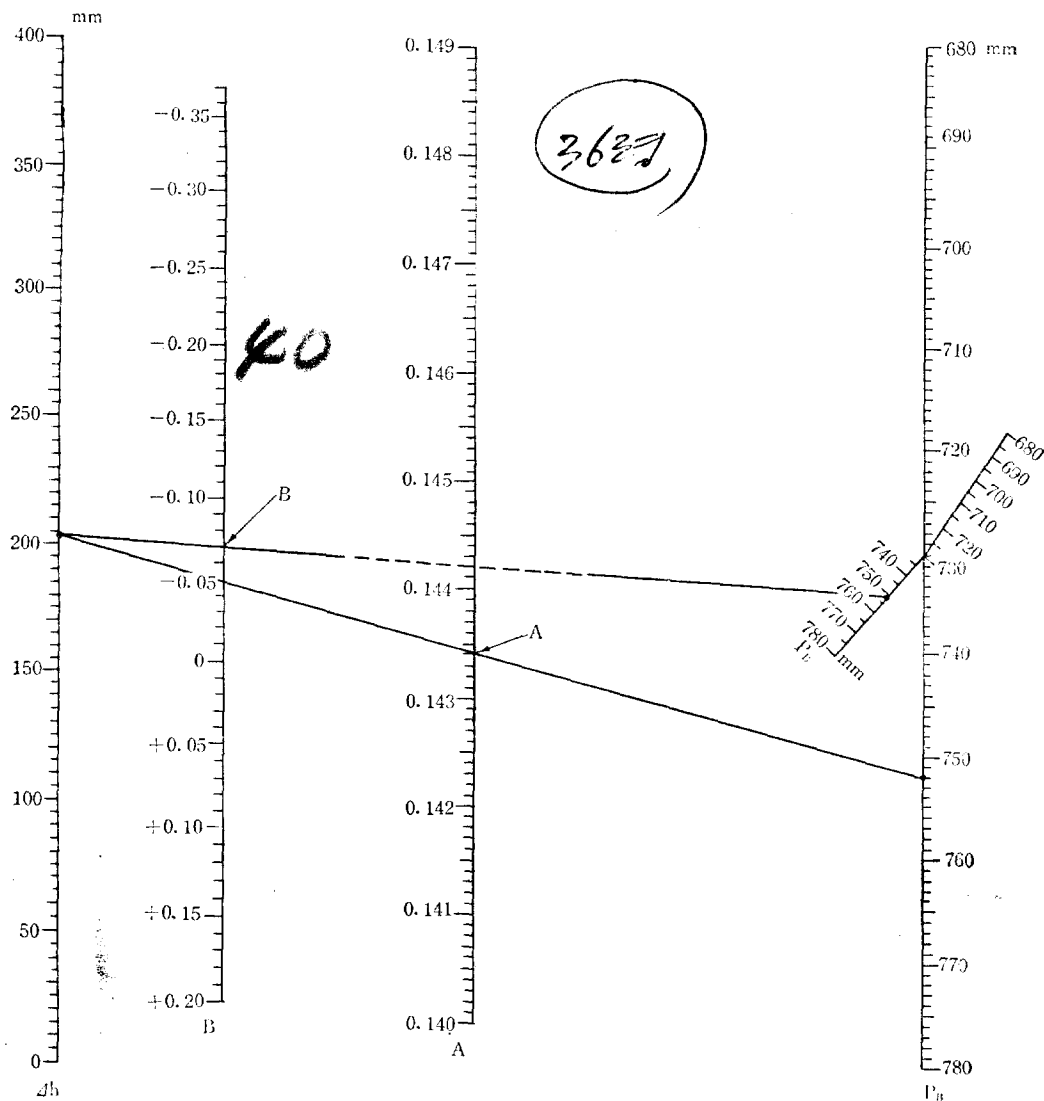
1. 공기투과법이나 광침전법에 의한 표면적측정치는 BET法에 의한 값의 $\frac{1}{4} \sim \frac{1}{13}$ 밖에 안된다. 두가지 방법은 시간과 경비의 절약뿐 아니라 粉體를 포함하는 流體操作에서는 사용될 수 있는 방법이다.

2. 光學的方法에 의한 표면적은, TiO_2 와 같은 顔料粉體의 경우에는, 공기투과법에 의한 값보다 20% 더 큰 값을 얻는다. 그러나 BET法에 의한 값과 비교하면 $\frac{1}{4}$ 정도의 값을 측정할 수 있을 뿐이다.

3. 珪石 혹은 石灰石粉末과 같은 窯業原料에 있어서는 空氣透過法에 의한 측정치가 광침전법에 의한 측정치보다 40% 더 큰 값을 얻어서, 보다 더 BET 측정치에 가까운 값을 얻는다. 그러나 그 결과는 BET 측정치의 $\frac{1}{8} \sim \frac{1}{12}$ 정도로 차이가 있다.

4. 공기투과법이나 광침전법에 의한 측정치가 의외 같이 큰 차이를 나타내므로 同一物質의 粒度別一試料에 대한 補正을 行하면, BET 측정에 의한 분체의 眞表面積에 近似한 表面積을 다른 2種의 方法에 의하여 결정할 수 있다.

AREA Meter Nomograph



$$O_m \left[\frac{m^2}{g} \right] = \frac{A \cdot \Delta h}{M[g]} + \frac{B}{\rho_s [g/cm^3]}$$

Fig. 8 Nomograph to Calculate the Factor A and B for Areameter (by Ströhlein Co., West Germany)

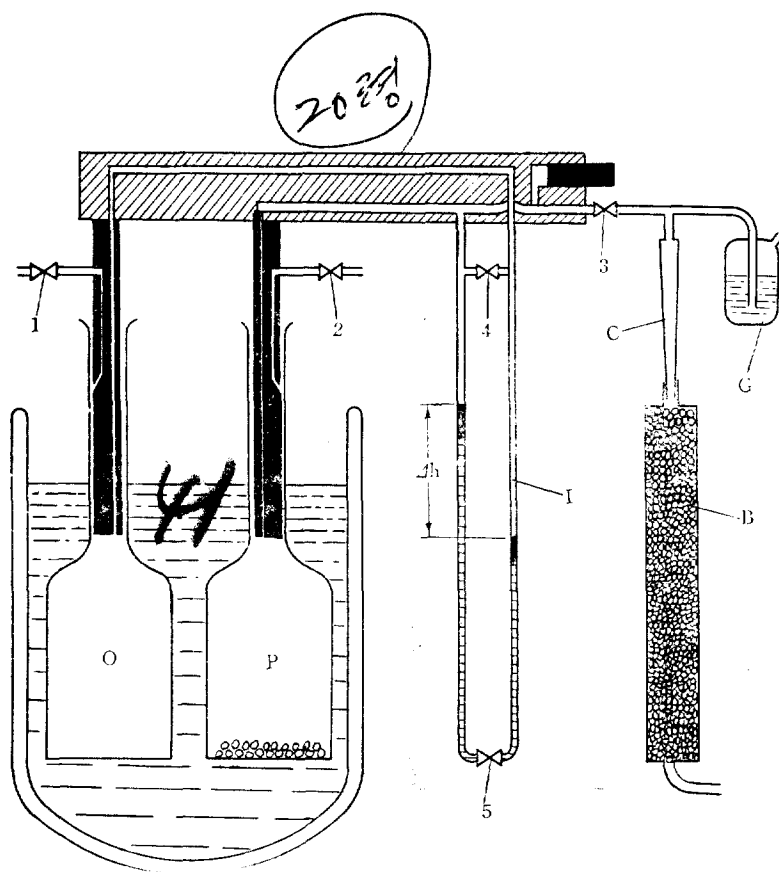


Fig. 9 Schematic Diagram of Areameter

B=Drying Tube, I=Differential Manometer

C=Rotameter, O=Reference Cell

E=Cell Volume Copensater, P_E =Sample Cell

G=Pressure Control Column

1, 2, 3, 4, 5 are valves or cocks.

References

1. D.H. Mathews; *J. Appl. Chem.* **7**, 610-3 (1957).
2. P.C. Carman; *J. Soc. Chem. Ind.* (London) **57**, 225 (1938).
3. F.M. Lea, R.W. Nurse; *J. Soc. Chem. Ind.* (London) **58**, 227 (1939).
4. R.A. Blaine; ASTM, Bulletin **108**, 17 (1941).
5. *ibid*; ASTM, Bulletin **123**, 51 (1943).
6. H. E. Rose, R.M.E. Sullivan; *Nature* **184**, 6 (1959).
7. P.H. Emmet; *Colloid Chemistry* 434-43 (1944).
8. W.D. Harkins, G. Jura; *J. Am. Chem. Soc.* **6**, 1362-73 (1944).
9. A.S. Joy; *Vacuum*, **3**, 254-78 (1953).
10. G. Sandstede, E. Robins; *Chem. Ing. Techn.*, **34**, 708-13 (1962).
11. S. Klinger; *Freiberger Forschungshefte*, **A389**, Mai 5-22 (1966).
12. R. Haul, G. Dümbgen; *Chem. Ing. Techn.*, **35**, 586-9 (1963).
13. R. Johne, D. Severin; *Chem. Ing. Techn.*, **37**, 57-61 (1965).
14. H. Schwarz; *Diplomarbeit fuer Mechanische Verfahrenstechnik*, University Karlsruhe, Germany, Nr. 28 (1963).
15. B.H. Kaye; *Powder Technology*, **1**, 11-22 (1967).
16. 姜錫浩 都甲守 李成熙, 한국화학공학회 1970년도 추계년회 발표논문