

## 비표면적계산에서 표준흡착등온선을 리용하는 방법

최명룡, 김진성

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《과학연구부문에서는 나라의 경제발전과 인민생활향상에서 전망적으로 풀어야 할 문제들과 현실에서 제기되는 과학기술적문제들을 풀고 첨단을 돌파하여 지식경제건설의 지름길을 열어놓아야 합니다.》

t-plot법은 BET법과 함께 고체촉매의 결면특성을 연구하는 중요한 수법으로 되고있다. 오래전에 확립된 BET법으로는 고체촉매의 총비표면적만을 측정한다. 그러나 t-plot법으로는 기공벽(내부)비표면적과 외부비표면적을 갈라서 측정할수 있고 기공체적도 미세기공체적과 중간기공체적으로 갈라서 측정할수 있다. 특히 이 방법은 중간기공이 발달된 MTG용 ZSM-5 비석촉매에서 많이 적용된다.[1, 2]

우리는 촉매 및 흡착제연구에서 기초적의의를 가지는 외부비표면적과 내부비표면적을 계산하기 위한 방법을 연구하였다.

### 1. t-plot법에 의한 비표면적결정원리

t-plot란 고체결면에 여러층으로 흡착된 흡착층의 두께에 따르는 흡착량을 재여 점찍은 그래프이다. 이 그래프는 일정한 두께까지는 직선이지만 그 이후부터는 직선으로부터 편기된다.

t-plot법은 바로 이 직선의 경사를 재여 비표면적을 구하는 방법이다.

다분자흡착층의 두께는 다음식으로 구한다.[3]

$$t = \frac{n}{n_m} d' \quad (1)$$

여기서  $t$ 는 주어진 흡착량에 이르렀을 때의 흡착층두께,  $n$ 은 임의의 평형상태에서의 흡착량,  $n_m$ 은 단분자포화흡착량,  $d'$ 는 단분자층의 유효두께이다.

다분자흡착층의 밀도는 주어진 온도에서 액체의 밀도와 같다고 볼수 있으므로

$$d' = \frac{M}{\sigma L \rho} \quad (2)$$

이다. 여기서  $\sigma$ 는 흡착된 분자의 유효자름면적,  $L$ 은 아보가드로수,  $\rho$ 는 액체흡착질의 밀도이다.

77K에서 질소액체에 대하여  $\rho=0.809\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\sigma=0.162\text{nm}^2$ ,  $M=28.01\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 이므로 식 (2)를 계산하면  $d'_{N_2}=0.354\text{nm}$ 이므로 77K에서 질소를 흡착시켰다면

$$t = 0.354 \frac{n}{n_m} \quad (3)$$

이 성립한다. 한편 BET법으로 결정되는 비표면적을  $Q_{\text{BET}}$ 라고 표시하면 단분자포화흡착량  $n_m$ 으로부터 다음의 간단한 관계식으로 계산된다.

$$Q_{\text{BET}} = n_m L \sigma \quad (4)$$

그리고 흡착질의 유효자름면적  $\sigma$ 는

$$\sigma = f(M/L)^{2/3} \quad (5)$$

이므로 식 (2), (4), (5)로부터

$$a(t) = \frac{M}{\rho} \times \frac{n}{t} = \frac{M}{\rho} \cdot S(t) \quad (6)$$

를 얻는다. 여기서  $a(t)$  는 t-plot법으로 계산한 비표면적,  $S(t)$  는 t-plot직선부분의 경사( $\tan \alpha$ )이다.

77K에서의 질소흡착에 대해서는

$$a(t) = 0.0346 \cdot S(t) \quad (7)$$

이다.

이와 같이 흡착등온선자료로부터 t-plot를 그리고 직선부분의 경사  $S(t)$ 를 구하면 t-plot 비표면적을 계산할수 있다. 이 방법으로 계산한 비표면적은 BET법으로 계산한것보다 작다. 그것은 t-plot법으로 계산한 비표면적은 어느 한 비압구간에서의 단분자층면적에 해당한것이고 BET법으로 계산한것은 전체 비압구간에서 단분자층으로 흡착된 면적에 해당한것이기 때문이다.

그러므로 t-plot를 정확히 그리는것이 매우 중요하게 제기된다.

## 2. 표준흡착등온선작성

t-plot곡선을 작성한다는것은 질소흡착층의 두께에 따르는 흡착량곡선을 작성한다는것인데 여기서 문제로 되는것은 비압에 따르는 질소흡착층의 두께를 결정하는것이다. 비압에 따르는 질소흡착층의 두께를 표준화하기 위하여 표준흡착등온선을 리용한다. 표준시료로는 모세관응축이 일어나지 않고 단분자층흡착이나 다분자층흡착이 진행되는 비기공성 산화물이나 그을음같은것들을 리용할수 있다. 여기서 실리카를 표준시료로 택하였다. 그것은 포화실험자료가 포형식의 수값형태[3]로 존재하기 때문이다.

77K에서 비기공성실리카의 표준질소흡착등온선은 그림 1과 같다.

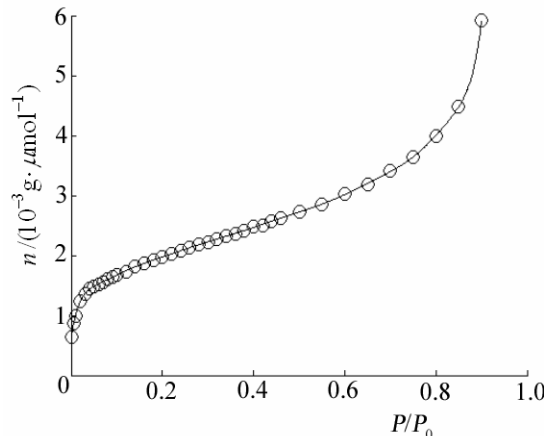


그림 1. 77K에서 비기공성실리카의 표준질소흡착등온선

우의 자료로부터 비기공성실리카의 BET비표면적을 구하면  $156\text{m}^2/\text{g}$ 이므로 이로부터 비압에 따르는 흡착층의 두께를 얻을수 있다.

또한 이 표준  $P/P_0-t$ 자료를 실제흡착등온선측정에서 리용되는 임의의 비압에 대해 리용하기 위해서는 그것에 대한 함수를 찾는것이 필요하다.

우리는 MATLAB프로그램의 다항식근사함수(polyfit)를 리용하여 자료곡선다항식함수를 구하였다. 자료곡선다항식의 최소두제곱오차를 표 1에 보여주었다.

표 1. 자료곡선다항식의 최소두제곱오차

다항식차수	6	7	9	11	12	13	14	15	16
오차	$5.0 \times 10^3$	$1.7 \times 10^3$	592	171	150	83.6	82.1	77.5	76.5

표 1에서 보는바와 같이 다항식차수가 증가함에 따라 최소두제곱오차가 작아진다. 오차는 다음식에 의해 평가하였다.

$$\Delta = \frac{1}{n} \sum_i (y_i - y_{ie})^2 \quad (8)$$

여기서  $n$ 은 실험점의 개수,  $y_i$ 는 다항식함수값,  $y_{ie}$ 는 실험값이다.

표준  $P/P_0-t$ 자료의 보간결과를 그림 2에 보여주었다.

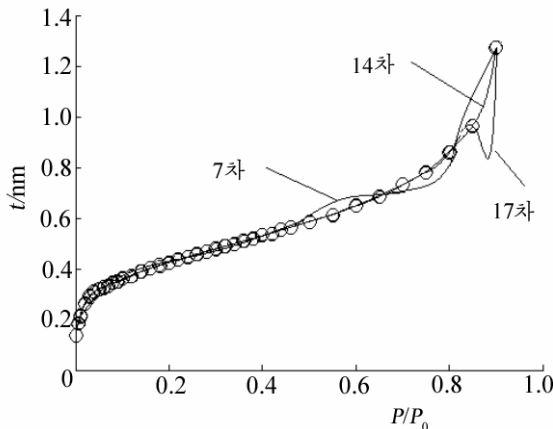


그림 2. 표준  $P/P_0-t$ 자료의 보간결과

그림 2에서 보는바와 같이 14차보다 차수가 낮으면 오차가 심해지고 반대로 높으면 실험점들에 대한 오차는 작아지지만 대신 바라지 않는 새로운 봉우리형태가 나타나므로 오차가 생길수 있다. 즉 비압이 0.8부터 0.9사이에서 심한 굴곡이 나타난다. 그러므로 합리적인 다항식차수는 14라고 볼수 있다. 14차다항식계수값들은 표 2와 같다.

표 2. 14차다항식계수

차수	계수 $\times 10^{-2}$	차수	계수 $\times 10^{-9}$	차수	계수 $\times 10^{-9}$
0	6.043	5	1.526	10	-101.2
1	523.3	6	-6.980	11	81.74
2	-14 200	7	22.56	12	-43.11
3	229 400	8	-52.15	13	13.30
4	2 301 000	9	86.32	14	-1.808

### 3. 비표면적계산결과 및 고찰

t-plot법에 의한 외부비표면적계산의 정확성을 검토하기 위하여 표준시료의 t-plot를 작성하고 식 (7)을 리용하여 외부비표면적을 계산하면  $160\text{m}^2/\text{g}$ 이다.

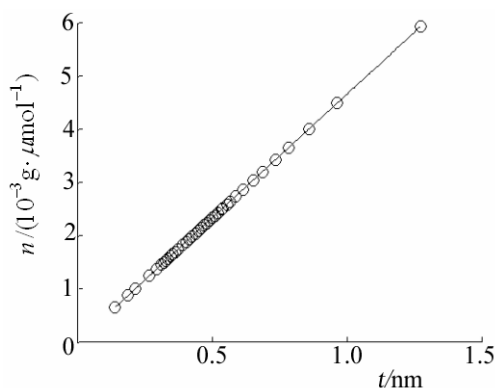


그림 3. 표준시료의 t-plot곡선

그림 3은 표준시료의 t-plot곡선을 보여준다. 표준시료는 비다공성 물질로서 그것의 외부비표면적값은 앞에서 BET법으로 구한값( $156\text{m}^2/\text{g}$ )과 거의 일치한다.

### 맺는 말

비기공성실리카의 표준질소흡착등온선자료에 기초하여 표준시료의 t-plot곡선을 작성하고 그것의 다항식함수를 결정하였다.

### 참고 문헌

- [1] A. A. Rownaghi et al.; Microporous and Mesoporous Materials, 151, 26, 2012.
- [2] Z. Skolowska et al.; International Agrophysics, 27, 329, 2013.
- [3] F. Rouquerol et al.; Adsorption by Powders & Porous Solids, Academic Press, 176~291, 1999.

주체109(2020)년 7월 5일 원고접수

### Method to Calculate the Specific Surface Area Using a Reference Adsorption Isotherm

*Choe Myong Ryong, Kim Jin Song*

We established the method to calculate the internal and external specific surface area of catalyst using a reference adsorption isotherm.

Keywords: adsorption isotherm, specific surface area, catalyst