

비표면적측정값을 리용한 흡착제의 표면프락탈차원수결정

최명룡, 김진성, 오기철

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《수학, 물리학, 화학, 생물학을 비롯한 기초과학을 발전시켜 그것이 나라의 과학기술을 발전시키는데 더 잘 이바지하도록 하여야 하겠습니다.》(《김정일선집》 증보판 제11권 138페이지)

우리는 현대응용수학의 최신성과인 프락탈기하학의 원리를 촉매 및 흡착제에 적용하기 위한 기초연구를 하였다.

1. 문 제 설 정

고전적인 유클리드기하학의 견해와 관점만으로는 리해하기 힘든 프락탈기하학은 나 온지 비록 수십년밖에 안되지만 그것은 이미 수학은 물론 정보과학, 물리학, 지질학, 지리학, 생물학 등 여러 과학분야에서 널리 활용되고있다.[1, 3-6]

물리화학분야에서도 고분자의 구조, 응집체의 구조, 고체의 표면구조 특히 다공성고체의 표면구조가 프락탈적이라는것이 밝혀졌다.[1, 3] 그러나 아직 다른 과학분야에 비하면 프락탈연구는 시작에 불과하다. 일반적으로 도형이나 모임의 프락탈성(복잡성)은 프락탈차원수로 나타낸다. 그리고 그것을 결정하는데는 여러가지 방법이 적용된다. 다공성고체인 경우에는 기체흡착실험자료(등온선)들이 필요하며 응집체나 섬유같은 대상들에는 전자현미경 사진자료들이 주로 리용된다.[1, 4-6]

다공성고체의 연구에 먼저 쓰이기 시작한것은 다분자흡착등온식인 BET방정식을 리용하는 방법[1]이었다. 이 방법은 이미 원리가 잘 알려져 쉽게 리해할수 있고 상관성이 아주 좋은 우점이 있는 반면에 분자크기가 서로 다른 흡착질들을 리용하여 흡착실험을 반복하여야 하는 등 품이 매우 많이 드는 부족점도 있다.

그 이후에 Frenkel-Halsey-Hill(FHH)등온식을 리용하는 방법[4-6]이 적용되고있다. 이 방법은 원래 평판상에서 얇은 막의 성장과 적심현상을 기술하는데서 처음으로 리용되었지만 오늘에는 다공성고체의 프락탈차원수를 결정하는데서도 리용되고있다. 이 방법의 원리는 흡착등온선을 얻는 실험과정에 다층흡착이 일어나면서 실험응축과 함께 흡착제기공안에서 기-액상계면이 형성되고 상계면의 곡률반경이 비압에 따라 변하며 기체의 상계면흡착량은 곡률반경에 따라 프락탈적으로 변한다는데 있다. 이 방법의 우점은 프락탈차원수를 결정하는데 하나의 웅근 흡착 및 탈흡착등온선만 있으면 충분하다는데 있다. 그러나 이 방법은 실험관응축이 일어나지 않는 흡착제와 흡착압력에서는 적용할수 없으며 흡착등온선의 흡착가지와 탈흡착가지를 리용할 때 차이나는 프락탈차원수가 얻어지는것이다. 또한 이 방법에 속하는 어떤 방법에서는 비압이 낮은 부분과 높은 부분에서 결정한 프락탈차원수가 크게 차이나며 그것을 표면프락탈차원수와 구조프락탈차원수로 구분하는데 그 리론적근거가 불충분하다.

그러므로 우리는 우선 BET방정식을 리용하는데 관심을 두게 되었다.

론문에서는 BET방정식으로 결정한 다공성고체의 비표면적값과 진밀도측정값을 리용하여 프락탈차원수를 결정하는 새 방법을 제기하였다.

2. 흡착제의 표면프락탈차원수를 결정하는 방법의 원리

어떤 곡선이 프락탈곡선이면 그것을 재는 선분의 길이 l 이 작으면 작을수록 곡선의 총 길이 L 은 L_0 인 출발선분보다 훨씬 커져서 무한대로도 될 수 있다. 이것을 자기상사도형으로부터 이끌어낸 식[3]

$$L = L_0^D \cdot l^{1-D} \quad (1)$$

을 통하여 알 수 있다.

식 (1)에서 D 를 프락탈차원수라고 하며 자기상사프락탈인 경우

$$D = \frac{\lg(N+K)}{\lg N} \quad (2)$$

이다. 여기서 N 은 도형의 축소배수(웅근수), $N+K$ (상수)는 N 배로 축소된 도형의 선분수(웅근수)이다. 차원수가 식 (2)와 같이 표시되지 않는 경우도 적지 않지만 어쨌든 D 값은 대부분 경우에 웅근수가 아니며 특수한 경우에만 웅근수로 된다. 그리고 프락탈도형을 m 번, N 배씩 축소하여 길이가 l 인 선분이 n 개 생겼다면

$$n=(N+K)^m, \quad l = L_0 N^{-m}, \quad L=n \cdot l \quad (3)$$

이다.

질소분자를 흡착시켜 BET방정식으로 비표면적을 측정하는 경우 n 은 단위질량의 흡착제에 단분자층으로 완전히 덮인 질소분자의 개수이며 l 은 단분자흡착된 질소분자의 직경이다.

결국 흡착제의 비표면적을 측정하는것은 단분자층으로 포화흡착된 질소분자들의 총길이를 구하는것이나 같다.

질소분자를 직경이 l 인 구라고 가정하면

$$L = \frac{4S_{\text{BET}}}{\pi l} \quad (4)$$

이다. 여기서 S_{BET} 는 비표면적을 표시한다.

식 (1)에 식 (4)를 대입하고 D 를 구하면

$$D = \frac{\ln \frac{4S_{\text{BET}}}{\pi l^2}}{\ln \frac{L_0}{l}} \quad (5)$$

이다.

L_0 값은 흡착제의 비표면적을 측정할 때에는 구해지지 않으므로 진밀도측정값으로부터 구하여야 한다. 진밀도의 거꿀수를 흡착제구의 체적으로 보면 쉽게 직경 L_0 값을 계산할 수 있다.

한편 비표면적값은 경험식[3]

$$S_{\text{비}} = A \cdot r^{2-D_1} \quad (6)$$

에 의해 표시된다. 식 (6)에서 $3 > D_1 > 2$ 이다. 식에서 A 는 유클리드기하학($D_1=2$)으로 취급될 때의 비표면적값으로서 흡착질분자의 반경 r 에 의존하지 않는 상수이다. 만일 1개 종의 흡착질에 대한 흡착실험자료로부터 BET방정식으로 구한 $S_{\text{비}}$ 값만이 주어진 경우 식 (6)에서와 마찬가지로 상수 A 를 구하여야 한다. 상수 A 역시 흡착제의 진밀도 ρ 를 측정하여 비체적을 결정하고 적당한 모양(구 또는 립방체)을 선정하면 표면적을 계산할수 있다. 식 (6)의 양변에 로그를 취하고 정돈하면

$$D_1 = 2 - \frac{\ln \frac{S_{\text{비}}}{A}}{\ln r} \quad (7)$$

로 프락탈차원수가 결정된다. 여기서 $A = \sqrt[3]{\frac{36\pi}{\rho^2}}$ 이다.

식 (5)를 리용하여 D 를 결정하는것은 비다공성고체의 경우에 적용될수 있지만 흡착이 주로 기공안에서 일어나며 각이한 직경의 기공통로가 많은 다공성고체인 경우에는 적용될수 없다. 왜냐하면 식 (5)에서 얻게 되는것은 시작점과 끝점이 하나인 연속인 프락탈곡선의 차원수이기때문이다. 그러므로 적어도 1차근사로 구한 평균기공직경측정값을 리용하여 기공통로가 원형이라고 가정하고 그 원둘레를 따라 흡착질분자가 몇개 배치될수 있는가(프락탈곡선개수)를 계산한 다음 비표면적을 그것으로 나누어주어야 한다. 그러면

$$D_2 = \frac{\ln \frac{2S_{\text{비}}}{\pi^2 \bar{l} \bar{r}}}{\ln \frac{L_0}{l}} \quad (8)$$

이다. 여기서 \bar{r} 는 평균기공반경이다.

3. 결과 및 해석

모든 비표면적자료들은 76K에서 질소를 흡착시켜 BET방정식에 따라 $P/P_0=0.05\sim0.35$ 범위에서 측정하였다.

표 1. 몇가지 흡착제들의 물성자료들과 프락탈차원수들

No.	흡착제	$S_{\text{비}}^*/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	\bar{r}^*/nm	$\frac{\rho^*}{(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})}$	L_0/cm	$A/(\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	프락탈차원수		
							D	D_1	D_2
1	목질활성탄	1 200	4.00	2.05	0.976 9	2.990	2.982	2.764	2.745
2	실리카겔	600	12.00	2.25	0.946 8	2.816	2.941	2.732	2.644
		200	2.00				2.882	2.677	2.685
3	활성알루미나	350	15.00	3.15	0.846 4	2.251	2.935	2.716	2.616
		150	4.00				2.884	2.674	2.644
4	활성백토	250	18.00	2.50	0.914 2	2.626	2.902	2.692	2.573
		100	8.00				2.579	2.646	2.567

*은 선행연구[2]의 자료

비표면적을 비롯한 대표적인 몇 가지 흡착제들에 대한 물성자료들과 식 (5), (7), (8)에 따라 결정한 프락탈차원수들을 표 1에 제시하였다. 표 1의 프락탈차원수계산자료들은 다공성 고체표면의 프락탈차원수가 매우 높으며 순서는 목질활성탄>실리카겔>활성알루미나>활성 백토임을 보여준다. 순서는 비표면적크기순서와 같다.

그러므로 비표면적이 큰 흡착제일수록 표면프락탈차원수가 높다. 평균기공반경을 고려한 식 (8)에서 계산할 때 차원수의 순서가 일부 뒤바뀌었다. 이것은 기공이 넓어질수록 표면프락탈차원수가 작아진다는것을 의미한다.

표 2에 각이한 부활도에서 사스레나무활성탄의 프락탈차원수를 제시하였다. 표 2에서도 식 (5)로 계산한 프락탈차원수는 선행연구결과와 마찬가지로 거의 3에 가깝다. 이것은 비표면적이 발달된 흡착제들의 자기상사성이 매우 크다는것을 시사해준다. 우리가 제기한 식 (8)에 따라 계산한 차원수가 식 (7)로 계산한것과 비슷한것으로 보아 평균기공을 고려하여 계산하는것이 타당하다는것을 알수 있다. 표 2에서 보는바와 같이 표면프락탈차원수는 부활도가 46%일 때 최대값을 가진다. 이로부터 부활과정에 기공들의 반경이 점점 커지고 흡착질이 흡착되는 기공내부표면이 점차 평평해진다는것을 알수 있다. 지구표면의 기복상태를 보여주는 프락탈차원수가 2.3~2.5인것에 비하면 활성탄기공벽들에는 깊은 골짜기와 높은 산들이 많다는것을 알수 있다.

표 2. 각이한 부활도에서 사스레나무활성탄의 프락탈차원수

No.	부활도*/%	$S_{\text{표}}^*/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$\rho^{-1}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	\bar{r}^*/nm	프락탈차원수		
					D	D_1	D_2
1	15	375	0.596 1	7.99	2.913	2.706	2.636
2	37	650	0.683 4	8.75	2.946	2.733	2.662
3	46	673	0.818 9	9.31	2.948	2.735	2.662
4	54	634	0.857 6	9.46	2.944	2.731	2.656

*은 선행연구[2]의 자료

이상에서 알수 있는바와 같이 우리는 다공성고체의 비표면적값과 진밀도측정값을 리용하여 하나의 흡착등온선실험자료로부터 표면프락탈차원수를 결정하는 방법을 밝히고 계산실험을 통하여 확증하였다. 그리고 다공성고체인 경우 비다공체의 표면프락탈차원수와는 달리 기공의 존재를 고려하여야 한다는것을 이미 제기된 다공성고체의 표면프락탈차원수를 결정하는 식으로 계산한 결과와 비교하여 확인하였다. 우리가 제기한 방법의 가장 큰 우점은 실험을 하지 않고도 이미 저축된 비표면적자료들을 리용하여 흡착제들의 표면프락탈차원수를 결정할수 있으며 나아가서 임의의 크기를 가진 흡착질분자의 단분자포화흡착량을 계산할수 있다는데 있다.

맺 는 말

1) 흡착제의 표면이 프락탈구조를 가지므로 여러 흡착질들을 리용한 흡착실험의 반복 없이 하나의 흡착등온선자료 또는 이미 측정된 하나의 비표면적자료만 있으면 프락탈차원수를 구할수 있다.

- 2) 흡착제의 기공분포를 고려하여 프락탈차원수를 결정할수 있는 방도를 찾았다.
- 3) 활성탄을 비롯한 비표면적이 큰 흡착제들의 프락탈곡면들은 구조적으로 자기상사성이 매우 높다.

참 고 문 헌

- [1] 허달윤 등; 현대응용수학 7(프락탈과 그 응용), 김일성종합대학출판사, 1~102, 주체95(2006).
- [2] 김정욱 등; 흡착제와 리용, 공업출판사, 1~95, 주체96(2007).
- [3] A. Г. Странберг и др.; Физическая Химия, Высшая школа, 450, 2006.
- [4] Hong Lin Bu et al.; Journal of Natural Gas Science and Engineering, 24, 166, 2015.
- [5] Z. Skolowska et al.; International Agrophysics, 27, 329, 2013.
- [6] G. H. Felix et al.; Journal of Power Sources, 269, 69, 2014.

주체108(2019)년 1월 5일 원고접수

Method for Determining the Surface Fractal Dimension of the Absorbent by Using the Measured Value of Specific Surface Area

Choe Myong Ryong, Kim Jin Song and O Ki Chol

We established the determination method of the surface fractal dimension by using the measured value of specific surface area and the real density of the porous solid obtained from an adsorbate.

Key words: adsorbent, fractal, specific surface area