

세라믹 박막의 흡착특성 측정

박정우, 김병철, 야마모토 타쿠지¹, 김영한*
 동아대학교 화학공학과, ¹일본 산업기술종합연구소
 (yhkim@mail.donga.ac.kr*)

Measurement of Adsorption Characteristic of Ceramic Membrane

Jung Woo Park, Byoung Chul Kim, Takuji Yamamoto¹ and Young Han Kim*

Dept. of Chem. Eng., Dong-A Univ.

¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan
 (yhkim@mail.donga.ac.kr*)

서론

흡착을 이용한 분리장치의 설계에서 흡착제의 흡착표면적은 가장 중요한 설계인자이고 흡착제의 특성해석에서 가장 많이 활용하는 흡착제의 특성치이다. 종전에는 질소 흡착량의 무게를 측정하는 방법을 많이 사용하였으나 최근에는 압력을 측정하여 흡착량을 역으로 계산하는 방법을 많이 사용하고 있다. 이 방법은 압력이 변화할 정도의 흡착량을 갖도록 초저온 상태를 유지하며 흡착량을 측정할 필요가 있으며, 특히 흡착제가 수십 미크론 두께의 박막인 경우 기존 흡착 측정장치를 사용할 시료를 준비하는 것은 어렵다. 흡착측정용 시료의 상태가 변함에 따라 박막 상태와 다른 측정치를 얻을 가능성이 크다. 수정 진동자는 얇은 수정판의 양쪽에 금속 전극을 설치하고 전극에 전기를 인가하면 수정판이 두께방향으로 평행하게 움직이면서 고유의 공진 주파수를 가진다. 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 미량물질이나 물속의 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.

본 연구에서는 수정진동자를 이용하여 TEOS 막의 흡착량을 측정하는 시험을 하여 수정진동자로 미량의 변화를 측정하는 것이 가능하므로 흡착시험에 응용하고자 한다. 피흡착 물질로서는 질소 대신 이산화탄소를 사용하여 측정의 용이하게 하고자 하였으며, 이산화탄소의 압력에 따른 흡착량의 측정결과로부터 BET 등온흡착식을 이용하여 TEOS의 세공면적과 세공크기를 계산하고자 한다.

본론

1. 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 BET등온선으로 부터 압력에 따른 흡착부피 V_g 를 계산할 수 있다.

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

여기서 p_0 는 피흡착 기체의 포화 압력이고, C는 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 절편으로 부터 단분자층의 부피가 얻어진다. 이를 이용하여 다음 식 들로부터 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 L은 아보가드로수이고, σ 는 흡착단면적, 즉, 흡착제의 흡착표면의 면적이다.

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

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

2. 실험

2.1 흡착제 및 센서의 제작

흡착특성의 측정에 사용된 흡착제는 순도(WT%) 98%의 TEOS (Tetra Ethyl Ortho Silicate, Aldrich)를 사용하였다. 촉매로써 99.85%의 Methyl alcohol(Hayman., UK)과 35%의 HCl(Junsei Chemical co.,Ltd)을 사용하였으며 가수분해원으로 증류수를 사용하였다. 50℃로 유지된 항온조에 교반기와 환류냉각기를 부착시킨 삼각 플라스크에 TEOS, Methyl alcohol, Water, HCl을 각각 1: 10 : 4 : 0.05의 몰 비로 첨가하고 1시간 동안 교반하여 반응시킨다.

실험에 사용된 수정 진동자는 은전극의 기본 주파수 8 MHz(Sunny Electronics Co., Korea)를 가지는 것을 사용하였으며 흡착제를 수정진동자 전극 표면에 고르게 코팅하기 위하여 스펀코터(Dong Ah Trade, Korea, Ace-1020)를 사용하였다. 수정진동자를 스펀코터에 고정하기 위하여, 특수하게 제작된 실리콘 판을 스펀코터의 상판에 얹고 4,000 rpm으로 회전시키면서 마이크로 피펫을 사용하여 용액 2 μ L를 얇게 도포하였다. 이렇게 제작된 수정진동자를 전기건조기에서 100 ℃의 온도로 60분 간 건조시킨 후 10분 간 실내온도에서 냉각하였다. 이 수정진동자를 질소기체가 흐르고 있는 황동제의 모듈에 넣어 400 ℃의 온도로 60분간 소결하였다. 그에 따른 순서도를 Figure 1에 나타내었으며 TEOS가 코팅되어진 수정진동자 사진을 Figure 4에 나타내었다.

실험에 사용된 수정진동자를 설치하는 실험용 셀은 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 측정 자료는 PC에

저장하였다. 실험의 압력은 다이얼 압력계와 압력변환기를 병행 사용하여 실험조작이 원활하도록 하였으며 압력 측정치를 PC에 저장이 쉽도록 하였다.

2.2 실험 방법

흡착제가 코팅된 수정진동자를 셀에 장착하고 Figure 2와 같이 조립하여 전기를 연결한 후, 주파수가 안정화 될 때까지 약 10분간 방치하였으며, 주파수가 안정되면 장치에 연결되어있는 모든 밸브들을 잠그고 진공펌프에 연결된 밸브만 열어 약 10분 간 감압시켰다. 감압이 끝나면 감압펌프에 연결된 밸브를 잠그고 이산화탄소 봄베와 연결된 밸브를 열어 셀 내의 압력을 0.00 MPa에서는 압력이 불안정하여 10분 간격으로 0.02 MPa 간격으로 증가시켰으며, 0.1 MPa 부터는 안정된 압력을 유지하여 0.3 MPa씩 증가시켜 최고 1.3 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.

결과 및 고찰

흡착제를 도포한 수정진동자를 이용한 측정실험에 앞서 압력변화에 따른 수정진동자의 공진주파수 변화를 측정하기 위하여 공 수정진동자를 사용하여 동일한 이산화탄소 주입실험을 먼저 실시하였다. 처음 대기압 상태에서 측정 셀을 진공으로 하고 압력을 0.02 MPa간격으로 증가시켰으며, 0.1 MPa 부터는 0.3 MPa씩 증가시켜 최고 1.3 MPa까지 실험하여 동일한 실험을 3회 실시하여 실제 측정실험에서 얻은 공진주파수에서 공실험 값을 제외하고 흡착 특성치를 계산하여 이들 공실험 결과를 1개의 곡선으로 만든 것이다. 실제 계산에서는 이 곡선으로 얻은 압력 보정치를 사용하였다. 흡착 특성 측정에 사용된 TEOS 막을 사용하여 이산화탄소 흡착실험의 결과는 Figure 3에 나타나있다. 이산화탄소의 변화에 따라 TEOS 막을 코팅한 수정진동자의 공진주파수가 많이 떨어짐을 알 수가 있다. 이러한 압력에 따른 흡착량을 이용하여 세공면적과 세공직경을 계산하여 Table 1에 정리하였다. 흡착표면적과 세공직경의 측정결과가 시료에 따라 다소 큰 차이를 보이지만 본 제안의 방법에 의해 흡착특성의 측정이 가능함을 보여주고 있다. Figure 4에서는 TEOS 막이 수정진동자의 왼쪽 표면에 형성되어 있음을 보여주고 있다.

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.

결론

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. TEOS 막에 대한 흡착특성을 알 수 있다.

참고문헌

1. K. J. Choi, Y. H. Kim, S. M. Chang, A. Egawa, and H. Muramatsu, "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. 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).

Table 1. Computed surface area and pore size of TEOS.

Adsorbate	Surface area (m ² /g) Measured	Pore diameter (nm) Measured
TEOS -1	814	1.3
-2	909	1.2
-3	1498	0.9

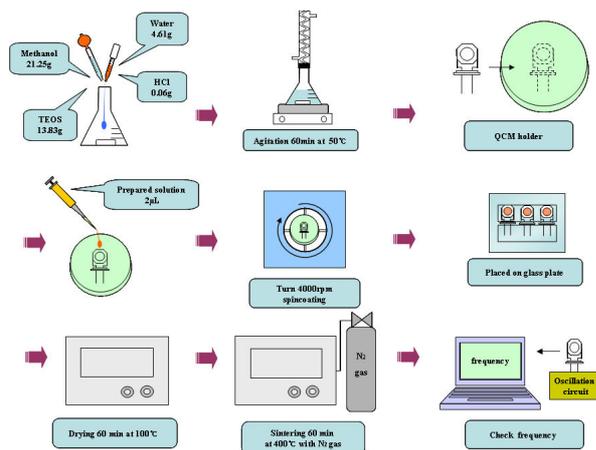


Figure 1. Preparation process diagram of a sensor

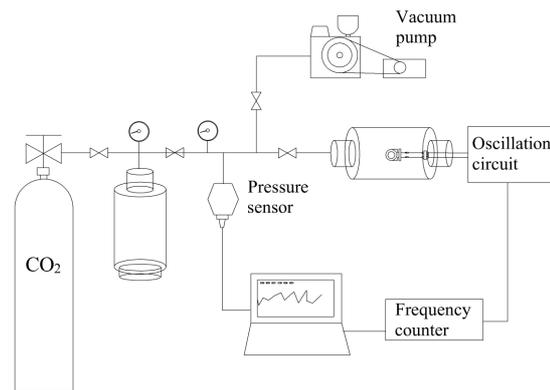


Figure 2. Experimental setup.

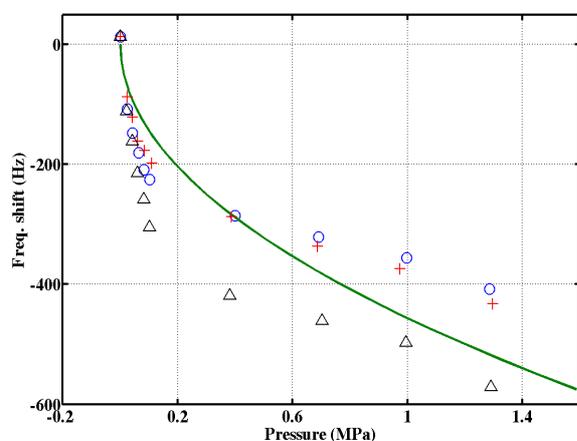


Figure 3. The variation of resonant frequency of TEOS with different pressure.



Figure 4. Photograph of TEOS coating of quartz crystal resonators.