

비표면적 인증표준물질 개발

최병일* · 김종철 · 김태영 · 남현수 · 권수용

한국표준과학연구원

(2004. 7. 29. 접수, 2005. 1. 27 승인)

Development of Certified Reference Materials for Specific Surface Area

Byung Il Choi*, Jong Chul Kim, Taeyoung Kim, Hyunsoo Nham and Su Yong Kwon

Korea Research Institute of Standard and Science P.O.Box 102, Yusong, Taejeon 305-600 Korea

(Received Jul. 29, 2004, Accepted Jan. 27, 2005)

요 약 : NT, BT 산업의 발달에 함께 계면에서의 흡착특성의 파악은 신물질의 개발이나 공정의 첨단화에서 꼭 필요한 과제가 되고 있다. 체적식 가스흡착방법은 정량적인 흡착량의 측정이 가능하여 비표면적의 표준측정장비로 인식되고 있다. 상용 비표면적 측정장비의 신뢰성 검증을 위하여 인증표준물질을 개발하였고, SI 단위에 소급성을 유지하는 표준장비에 의해 불확도가 평가되었다. 제작된 인증물질은 비표면적이 $10.72 \pm 0.46 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 인 silicon nitride 분말과 $149.50 \pm 3.44 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 인 alumina 분말이다. 이런 검증된 인증물질의 보급은 산업계에 신뢰성 있는 비표면적 측정 결과를 줌으로서, 일관성 있는 공정운용에 의한 품질관리, 생산성 향상, 안정성 판단 및 신제품 개발 등에 기여할 것이다.

Abstract : Understandings of adsorption characteristic of interface are very important in several advanced materials processes, related to NT and BT technology. Volumetric gas adsorption method, suitable for absolute measurements, is regarded as the standardized measurement technique for specific surface area. In order to verify the reliability of commercial equipments, certified reference materials (called CRM) of specific surface area are developed and evaluated its uncertainty factors by standard equipment which has traceability to SI units. Specific surface areas of developed materials are $10.72 \pm 0.46 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ for silicon nitride powders and $149.50 \pm 3.44 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ for alumina. These disseminations of CRMs would result in improved reliability chains in industrial processes, and lead eventually to contribution to productivity improvement, quality management, safety evaluation, and possibly to new material development.

Key words : Specific Surface Area, Certified Reference Materials, Gas Adsorption, BET, Volumetric Method

* Corresponding author

Phone : +82+(0)42-868-5275 Fax : +82+(0)42-868-5290

E-mail : cbi@kriss.re.kr

1. 서 론

기체원자 또는 분자가 고체표면에 달라붙는 가스흡착현상의 연구는 계면에서의 상호작용, 흡착과정 및 흡착된 상태, 흡착분자들 사이의 직간접적인 상호작용, 화학축매, 고체표면의 구조와 특성 등에 대한 중요한 정보를 줄 수 있다. 또한 흡착현상을 이용하면 고체의 표면에 흡착된 분자의 수와 흡착분자의 단면적으로부터 고체의 비표면적을 알게 되므로 다공질물질이나 나노입자 분말의 평균 크기 및 분포 산출할 수 있으므로 물질의 특성파악에 매우 귀중한 좌표를 제공해 준다.^{1,2} 최근의 산업의 고도화에 따라 물질에서의 이러한 흡착특성의 파악은 매우 중요한 문제로 대두되고 있는데, 예를 들어 환경오염물질을 제거하는 세라믹 분말의 경우 단위 질량 당 표면적으로부터 오염물질 제거 효율 및 용량을 예측할 수 있게 해주며, 레이저 토너의 경우 인쇄품질 및 수명예측이 가능케 해준다. 콘크리트, 치과용 필터, 골절용 캐스트 등의 경우 입자크기와 접촉 표면적에 따라 굳는 시간이 달라지며, 분리제의 경우 기공크기 조절에 따라 농축된 물질의 통과를 막고 투과 가능한 기체물질을 결정할 수가 있다. 이외에도 식품, 의약품, 필터산업, 화학산업, 세라믹산업, 섬유 및 제지산업 등 상당히 넓은 분야에 걸쳐서 비표면적을 알아야 하는 공정이 많은 편이며,³ 현재 이를 측정하는 상용장비가 많이 보급되어 있다. 한편 산업계에 보급된 상용장비들은 측정결과의 신뢰성에 대한 검증은 필요로 한다. 이런 검증의 필요성은 사용자의 교체나, 특이한 측정결과, 특수한 물질의 측정, 장비의 손상에 따른 이상 확인 필요 등에서 올 수 있다. 또한 장비의 오랜 사용으로 인한 장비내의 오염, 체적의 변동, 압력센서의 특성변화 등은 측정의 신뢰성을 떨어뜨릴 수 있다. 그러므로 상용장비는 기준시료에 의한 주기적인 신뢰성 검증은 필요로 한다. 본 연구는 이러한 요구에 부응하여 신뢰성 있는 비표면적 인증표준물질을 개발 하였으며, 표준 측정장비의 평가를 통해 측정 불확도를 분석하였다. 이런 검증된 인증물질의 보급은 산업계 신뢰성 있는 비표면적 측정결과를 주게 되어, 공정의 품질관리 및 생산성 향상에 기여할 것이다.

2. 비표면적 측정원리 및 표준장비

2.1. 가스흡착법에 의한 비표면적 측정

흡착은 다공성의 물질이나, 표면적이 넓은 물체에서 많이 일어나는데, 물리적인 흡착은 주로 피흡착질(adsorbate) 분자와 흡착제(adsorbent) 표면을 구성하고 있는 원자 사이의 반데르발스 힘 또는 정전기력에 기인하는 것으로, 약한 상호 작용력에 의한 결합이다. 따라서 온도나 압력의 증감에 따라 흡착과 탈착을 반복적으로 일으킬 수 있으며, 흡착특성을 파악할 수 있게 된다. 흡착시료의 외부 표면 및 흡착 가능한 내부 기공 표면을 피흡착질의 완성 단분자층으로 덮기 위해 필요한 양을 정확히 측정하면, 피흡착질 분자의 단면적으로부터 총 표면적을 계산할 수 있는데, 이때 단분자층 흡착량은 BET 식을 이용하여 등온흡착곡선으로 계산할 수 있다.² 그러므로 등온흡착곡선의 정확한 측정이 중요한데, 체적식 가스흡착법은 흡착량의 정량적 측정이 가능하여 표준 측정법으로 활용되고 있다. Fig. 1은 등온의 시료용기(sample cell)에서 가스의 흡착량 측정을 위한 체적식 흡착 시스템을 간략히 그린 것으로, 시스템을 이루고 있는 부분을 크게 다음과 같이 나눌 수 있다. 시료용기를 등온으로 유지시켜주는 장치, 초기 진공을 만들기 위한 진공펌프, 주입 가스의 가스량을 결정하며 변화시킬 수 있는 가스라인과 실린더, 그리고 평형상태의 압력을 확인하는 압력계로 구성되어 있다. 흡착량 측정의 원리는 가스라인 내부를 진공으로 만든 후 시료용기를 일정한 온도로 유지시킨다. 그 다음, 사전에 측정된 가스라인 내부의 부피를 사용하여 주입된 가스량을 측정하고, 가스를 시료용기로 흘려보내서 흡착을 시킨다. 이후 평형압력에서의 흡착되고 남은 가스량을 측정하여, 주입된 가스량과의 비교로 흡착된 가스량을 알아낼 수 있다.

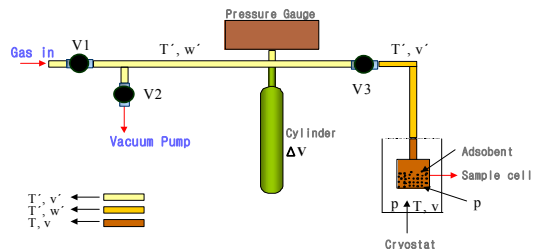


Fig. 1. Schematic diagram of volumetric gas adsorption system.

흡착량 측정절차는 다음과 같다.

- (가) 밸브 V1 을 닫고 밸브 V2, V3 를 열어서 관 내부를 진공으로 만든다.
- (나) 밸브 V2, V3 를 닫고 밸브 V1 을 열어, 체적 w' 내에 가스를 채운 후, 밸브 V1 을 닫는다. 이때 측정된 압력이 P 이면 유입된 가스의 총 몰수는 $n = w'P/RT$ 가 된다.
- (다) 밸브 V3 를 열어 가스를 시료용기 안으로 흘러 보내면, 가스가 시료에 의해 흡착이 되는데, 충분히 평형상태를 기다린 후 압력을 측정한다.
- (라) 측정된 v' , w' 의 압력을 p' 라고 하고, v 의 압력을 p 라 하면, 처음으로 시료용기 안의 시료에 의해 흡착된 가스의 몰수는 아래와 같이 결정된다.

$$(n_a)_1 = \frac{w'}{RT} (P_1' - p_1') - \frac{v'}{RT} p_1' - \frac{v}{RT} p_1 \quad (1)$$

- (마) 두 번째까지 흡착된 가스의 몰수는 아래와 같다.

$$(n_a)_2 = (n_a)_1 + \frac{w'}{RT} (P_2' - p_1') - \frac{v'}{RT} (p_2' - p_1') - \frac{v}{RT} (p_2 - p_1) - \frac{w'}{RT} (p_2' - p_1') = \frac{w'}{RT} (P_1' + P_2' - p_1' - p_2') - \frac{v'}{RT} p_2' - \frac{v}{RT} p_2 \quad (2)$$

- (바) 같은 방법으로 계속 n 번째까지 위의 과정을 반복했을 때 흡착된 가스의 총 몰수는 아래와 같다.

$$(n_a)_n = \frac{w'}{RT} \sum_{i=1}^n (P_i' - p_i') - \frac{v'}{RT} p_n' - \frac{v}{RT} p_n \quad (3)$$

2.2. 표준측정장비

Fig. 2는 본 실험실에서 제작한 비표면적 표준측정장비를 보여준다. 이는 액체질소 온도에서 가스흡착량을 정량적으로 측정하는 체적식 흡착시스템이다. 흡착량 측정에 있어 가스 유입량 조절, 압력 측정과 시료용기의 등온 유지 장치는 가스 흡착량 측정의 정확도에 직접적으로 영향을 주는 매우 중요한 부분이다. 전체적인 시스템과 가스조절장치(Gas Handling System)의 라인온 전해연마처리된 것들로 구성되어 있고, 튜브의 연결도 케도용접을 하여 dead volume 또는 배관 내 흡착 및 누설에 의한 측정량 변동 등을 최소화 하였고, 코넥터와 밸브 등도 목적에 맞는 VCR 모델 및 제품들을 사용하

였다. 무산소동으로 제작된 시료용기는 액체질소 듀아 안에 위치하여 균일한 온도를 유지하게 된다. 가스라인의 체적의 가변은 3개의 실린더(300 cm³, 150 cm³, 50 cm³)에 의해 가능토록 하여 상황에 따라 흡착가스의 유입량을 조절할 수 있다. 가스라인 내의 진공은 오일의 오염이 없는 다이아프램 터보펌프 (PFEIFFER TSU 261)에 의해 모든 10⁻⁵ Torr 까지 행하여지며, 압력의 측정은 세 개의 압력계 (MKS 690 series)가 측정영역 (10 Torr, 100 Torr, 1000 Torr)에 따라 자동 선택되어 측정되는데, 이들의 분해능은 이들의 full range에 10⁻⁵ 이며 정확도는 0.1% 이다.

가스흡착법에 의한 흡착량 측정은 앞에서 설명된 과정을 계속 반복해야 하며, 흡착 평형에 도달하기 위해 오랜 시간을 기다려야 한다. 또한 정확한 압력을 측정하기 위해서는 범위에 따른 압력계를 바꿔줘야 하는 문제점으로, 수동으로 실험을 진행하는 것은 힘들고 어려운 일이 된다. 이 같은 문제점을 해결하고 보다 쉬운 측정과 분석을 위해서 측정 데이터를 자동 저장하고, 밸브를 자동 조절하며, 압력에 따라 적당한 압력계의 선택과 평형압력 값으로부터 흡착량을 자동 계산하는 측정 자동화가 필요하다.⁴ 측정시스템의 자동화를 위해 4개의 공압밸브와 이를 조정하기 위한 자동밸브 구동 회로를 제작하였는데, 이 회로의 주된 목적은 Digital IO board(NI PCI-MIO-16E-4 board)로부터 디지털 신호의 완충 역할을 하는 것, 자동 및 수동 동작을 선택시키는 것, 그리고 압력범위에 따른 압력계의 자동변환을 위한 기능이 포함되어있다. 시스템의 자동화는 LabVIEW 프로그램을 사용하였으며, 이는 다음의 기능이 있다. 우선 온도와 압력의 데이터를 화면에 표시 및 저장을 한다. 이 데이터들은 Data Acquisition/Switch Unit (HP34970A)를 거쳐서 수집되어 GPIB를 통해 컴퓨터로 입력이 된다. 또한 가스흡착 측정을 위한 여러 기능을 하는데, 이에 는 밸브의 자동개폐, 주입 가스량의 설정, 흡착시간의 설정, 평형압력 도달의 판단, 포화 증기압의 도달의 판단 등이 있다.

비표면적의 측정절차는 다음과 같다.

- (가) 부피측정 : 각 부분의 부피를 정확히 파악하는 것은 흡착량을 정확히 결정하기 위해서는 꼭 필요하다. 이를 기본으로 각 부분의 온도와 압력을 측정하고 주입 가스량과 흡착량을 정확히 계산하게 된다. 정확한 부피의 측정은 우선 표준실린더의 부피를 정확히 측정한다. 이를 기준으로 각

부분의 부피를 측정하게 된다.

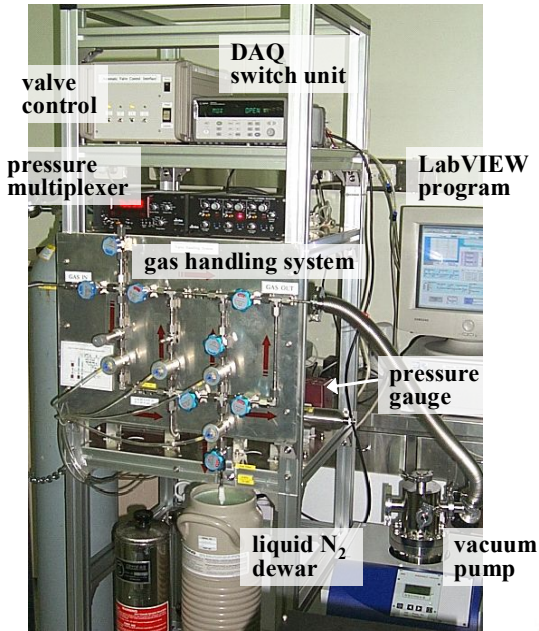


Fig. 2. Standard measuring system for specific surface area (volumetric gas adsorption system).

- (나) 시료의 탈가스 : 일반적인 흡착시료는 자연 상태에서 수분이나 다른 가스에 의해 흡착되어 있는 경우가 많으므로 측정에 불확도를 주게 된다. 이런 불순물을 제거하기 위해서는 진공상태 하에서 탈가스를 해줘야 한다. 탈가스 온도는 시료마다 다르며 경우에 따라서는 상당히 높은 온도에서 장시간을 요할 수도 있다. 다만 가열에 의해 시료의 변질이 있으면 안된다.
- (다) 주입량의 결정 : 비표면적의 계산을 위한 BET 분석을 위해서는 특정 상대압력 범위(0.05~0.35)에서 몇 개의 흡착량 값이 필요하다. 그러므로 시료의 흡착능력 혹은 원하는 측정 데이터 수에 의해 가스 주입량을 결정해야 하는데, 이 양은 가스라인 내의 주입 가스압력에 의해 결정된다. 미지의 시료의 경우는 초기 가스 주입량을 적은 양($\sim 10^6$ mole)부터 시작하여, 시료의 흡착능력을 판단하고, 이후의 가스 주입량을 결정해야한다. 주입 가스량의 결정에 따라 적당한 실린더의 선택도 중요하다.
- (라) 평형 압력의 측정 : 가스가 시료용기에 유입되면 시료내의 확산 및 흡착과정을 거쳐 용기 내의 압

력이 서서히 감소하면서 평형에 도달하게 된다. 평형은 시료에 따라 매우 오랜 시간이 걸릴 수도 있는데, 적절한 평형상태의 도달을 판단해야 하며, 이때의 평형압력을 측정한다.

- (마) 흡착량 측정 : 앞에서 설명한 흡착량 측정절차에 따라 측정을 수행하여, 식 (3)에 의해 흡착량을 계산한다. 여기서 구한 평형압력과 흡착량들을 그래프로 표시하면 등온흡착곡선이 된다.
- (바) 비표면적 계산 : 식 (4) BET 공식에 의해 비표면적을 계산한다.⁵⁻⁷

$$\frac{p}{n_a(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \frac{p}{p_0}$$

(4)

여기서 p : 평형압력, p_0 : 포화증기압, n_m : 단일 흡착층 용량, n_a : 시료에 흡착된 몰수, C : BET 매개변수를 나타낸다.

식 (4)에 의하여 $Y = p / n_a(p_0 - p)$, $X = p/p_0$ 를 정의하여, 흡착량 측정에서 구한 압력에 따른 흡착량 데이터를 각각 대입하여 첫 번째 흡착층 부근 (X 값이 0.05 ~ 0.35 영역)에서 선형맞춤을 하고나면, 기울기 = $(C-1) / n_m C$, Y 절편 = $1 / (n_m C)$ 이므로 $n_m C$ 를 구할 수 있다. 이에서 얻은 값들로 시료의 비표면적은 다음 식 (5)에 의해서 계산된다.

$$a_s = n_m a_m N \tag{5}$$

여기서 N : 아보가드로수 ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
 a_m : 분자 단면적 (N_2 : 0.162 nm^2)
 a_s : 시료의 비표면적

비표면적 표준측정장비의 평가는 미국 NIST의 비표면적 표준시료인 SRM 1897과 SRM 1899에 의해 수행하였다. SRM 1899는 silicon nitride로서 이들의 비표면적은 $10.67 \pm 0.19 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 이고, SRM 1897은 silicon alumina로서 비표면적은 $258.32 \pm 5.29 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 이다. 이들의 탈가스 조건은 SRM 1899의 경우 진공(>10 mTorr) 하에서 200 °C 에서 2 시간 동안 수행하며, SRM 1897은 진공 (>50 mTorr) 하에서 1 °C/min 속도로 60 °C 까지 가열하고 다시 천천히 1.5 시간 동안

Table 1. Composition of silicon nitride powders

Item	N (wt%)	O (wt%)	C (wt%)	Cl (ppm)	Fe (ppm)	Ca (ppm)	Al (ppm)	$\beta/(a+\beta)$ (wt%)	crystallinity (wt%)
Value	>38.0	1.25	<0.2	<100	<100	<50	<50	<5	>99.5

(95~100) °C 까지 가열한 다음 그 온도에서 30 분 이상 유지한다. 액체질소 온도에서 이들 기준시료들의 질소가스에 의한 흡착량 측정결과는 Fig. 3의 등온흡착곡선으로 보여주고 있다. SRM 1899의 비표면적이 SRM 1897에 상대적으로 작아 흡착량이 적으므로 그 그래프에서 박스 안에 확대해 보여주고 있다. 측정된 흡착량으로 부터의 비표면적 계산은 앞의 식(4)와 식(5)에 의해 구할 수 있으며, Fig. 4에 이들의 BET 분석 그래프를 보여준다. 측정된 비표면적 값들은 각각 $10.62 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $254.30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 으로서 모두 불확도 내에서 잘 일치함을 보였다. 이는 비표면적 표준장비가 안정되고 신뢰성 있는 결과를 주고 있음을 의미한다.

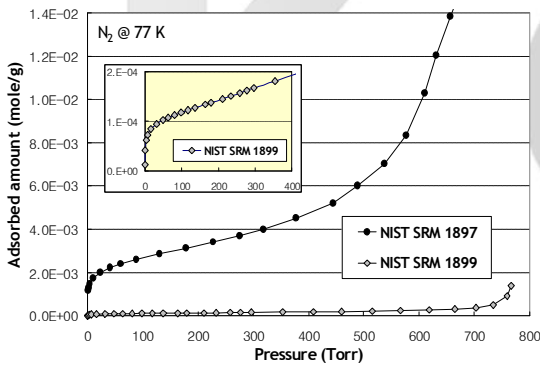


Fig. 3. Nitrogen adsorption isotherm on NIST reference materials at 77 K. The inset shows a detail for SRM 1899.

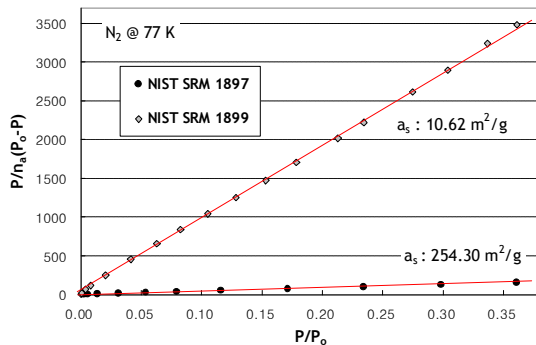


Fig. 4. BET fitting of NIST reference materials for nitrogen adsorption isotherm at 77 K.

3. 비표면적 인증표준물질

비표면적 인증물질은 적당한 표면적, 시료의 균질성, 외부 환경 하에서의 안정성 유지 그리고 시간에 따른 불변성 등을 요구한다. 이러한 점과 외부 표준기관의 인증물질 자료를 조사하여 본 연구에서는 인증물질로서 세라믹 분말을 선택하였다. 이들은 고순도 이면서 나노분말의 입자크기가 균질함 (~수 μm)을 요하는데, 비표면적이 대략 $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 정도인 silicon nitride(일본 UBE)와 $150 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 정도인 alumina(일본 Sumitomo) 이었다. 시료들의 조성비는 Table 1과 2에서 나타냈으며, silicon nitride 시료의 SEM 사진과 alumina 시료의 TEM은 Fig. 5에 보여준다.

Table 2. Composition of alumina powders

Item	Al ₂ O ₃ (wt%)	Si (ppm)	Na (ppm)	Mg (ppm)	Cu (ppm)	Fe (ppm)	crystal form
Value	>99.99	3	2	1	≤1	7	α

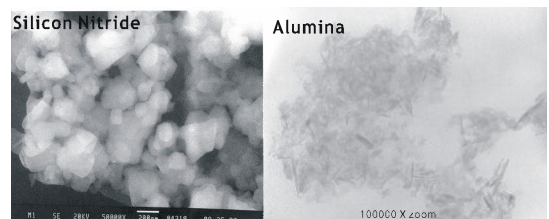


Fig. 5. Typical SEM images of silicon nitride powders and TEM of alumina powders.

구입된 시료들의 비표면적을 표준측정장비에 의해 측정하였다. 측정은 10 개의 건분을 채취하여 각각 3 번씩 총 30 회를 측정하였다. 측정 전의 탈가스 조건은 silicon nitride의 경우 진공 (< 10 mTorr)하에 200 °C 에서 3 시간 이상 동안 하였고, alumina의 경우 진공 (< 10 mTorr)하에 250 °C 에서 3 시간 이상 동안

하였다. 이 탈가스 조건은 ISO 18757 등 다른 문헌^{5,7}을 참고로 결정하였다. Fig. 6은 측정된 silicon nitride와 alumina 시료의 등온흡착곡선 결과 중 하나를 보여주고 있는데, 비표면적이 상대적으로 작아 흡착량이 작은 silicon nitride 분말은 박스 안에 확대해 보여주고 있다. 760 Torr 부근에서 흡착량이 갑자기 증가하는 것은 포화증기압이 이 부근임을 말해준다. 그래프에서 두 시료는 모두 Type II 흡착곡선²의 모습을 보임을 알 수 있는데 이는 기공성이 없는 분말 혹은 거대기공물질로 추측된다.

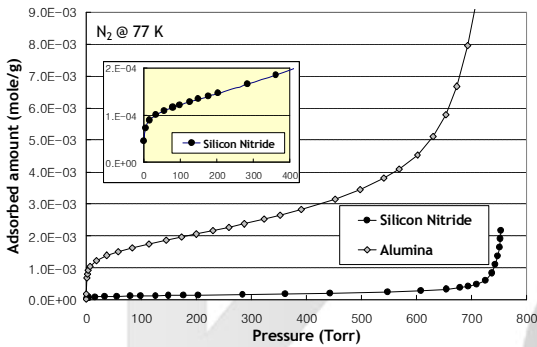


Fig. 6. Nitrogen adsorption isotherm on certified reference materials at 77 K. The inset shows a detail for silicon nitride.

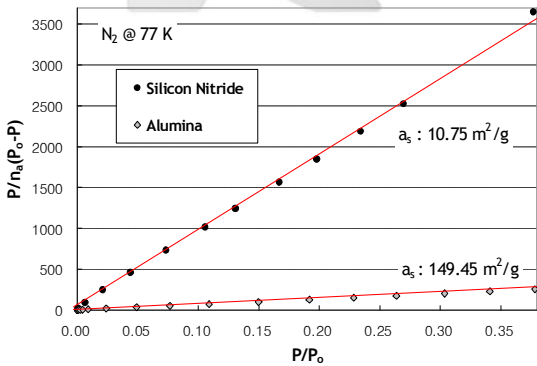


Fig. 7. BET fitting of certified reference materials for nitrogen adsorption isotherm at 77 K.

Fig. 7에 이들의 BET 분석 그래프를 보여주고 있고, 측정된 비표면적 결과를 Table 3과 4에 나타내었다. Silicon nitride 분말 시료의 비표면적 측정결과, 이의 평균 비표면적은 $10.72 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 이었고, 채취된 시료들 간의 표준편차는 $0.12 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 를 보였는데, 이는 분

말시료가 균질한 비표면적을 갖고 있음을 의미한다. 또한 시료에 대해 3 번씩 측정하였을 때도 표준편차가 평균 $0.06 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 이었는데, 이는 측정장비의 A-type 불확도가 이정도 임을 짐작할 수 있게 한다. 측정된 alumina 분말시료의 평균 비표면적은 $149.50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 이었고, 표준편차는 $0.92 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 이었다.

Table 3. Measured specific surface area values for silicon nitride powder

sample	Specific surface (m^2g^{-1})			
	1st	2nd	3rd	Average
1	10.94	10.92	10.83	10.90
2	10.96	10.59	10.60	10.72
3	10.70	10.54	10.57	10.60
4	10.70	-	10.69	10.70
5	10.99	10.85	10.87	10.90
6	10.73	10.70	10.69	10.71
7	10.71	10.73	10.71	10.72
8	10.69	10.68	10.58	10.65
9	10.67	10.63	10.68	10.66
10	10.68	10.68	10.61	10.66
Average				10.72
SD				0.12

SD : standard deviation

Table 4. Measured specific surface area values for alumina powder

sample	Specific surface (m^2g^{-1})			
	1st	2nd	3rd	Average
1	149.71	149.38	148.99	149.36
2	149.05	149.47	149.80	149.44
3	150.25	149.95	149.50	149.90
4	150.32	150.21	150.76	150.43
5	148.48	148.06	147.88	148.14
6	150.22	150.62	150.90	150.58
7	149.21	148.72	148.71	148.88
8	148.05	147.64	148.37	148.02
9	149.66	149.87	150.26	149.93
10	150.24	150.14	150.70	150.36
Average				149.50
SD				0.92

SD : standard deviation

4. 불확도 분석

불확도는 측정불확도 표현지침 (KRISS Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement : KRISS 98-096-SP)⁸에 따라 계산하였다. 비표면적의 계산은, 우선 측정장비에 의해 흡착량을 측정을 하고, 압력에 따른 흡착량에 대한 데이터를 BET 식에 적용하여 단일 흡착층 용량인 n_m 을 구한다. 그러면 비표면적은 식(5)에 의해 아보가드로수 (N)와 흡착가스의 분자단면적(a_m)을 곱하여 구하게 되며, 이때의 불확도는 다음과 표현된다.

$$u_c^2 = u_c^2(n_m) + u_c^2(N) + u_c^2(a_m) \quad (6)$$

여기서 아보가드로수 (N)의 값은 $6.0221415 \times 10^{23} \text{ mole}^{-1}$ 이고, 상대 불확도는 1.7×10^{-7} 로서 무시할 수 있을 정도로 작다. KS A 0094 규격에서는 이 값으로 $6.022 \times 10^{23} \text{ mole}^{-1}$ 를 사용토록 하고 있다. 그러므로 이에 대한 불확도는 고려하지 않아도 무방할 것으로 생각된다. 분자단면적 a_m 은 흡착되는 가스 분자의 단면적이다. 1937년 Emmett와 Brunauer²는 질소의 분자단면적을 액체질소의 밀도로부터 계산하였고, 이 값으로 $a_m(N_2) = 0.162 \text{ nm}^2$ 를 제안하였다. 이후 이 값을 검증하기 위한 많은 연구가 있었으며, 다른 결과들이 보고되기도 하였지만, 현재 이 값은 인정되고 있으며 다른 흡착가스들 (Ar, Kr 등)의 분자단면적은 이 값을 기준으로 비교 측정되고 있다. 하지만 많은 연구 결과들은 분자 단면적이 흡착제의 종류나 온도에 따라 값이 다를 수 있음을 보고하고 있다. 현재 ISO 등 대부분의 규격에서는 액체질소 온도에서의 질소의 분자 단면적으로 $a_m(N_2) = 0.162 \text{ nm}^2$ 사용을 권고하고 있다. 본문에서도 이 값을 사용하여 비표면적을 계산하였다. 하지만 이의 정확한 불확도 값은 제시할 수 없다. 그러므로 비표면적 측정의 불확도는 주로 단일 흡착층 용량 n_m 의 불확도에 의해 결정되며, 이는 흡착량 측정의 불확도와 BET 분석시의 불확도에서 오게 된다. 본문에서는 아보가드로수 (N)와 분자단면적 (a_m)에 대한 불확도 표시를 하지 않았으므로, 비표면적 계산식 (5)에서 n_m 에의 불확도를 직접 비표면적 값으로 환산하여 표시하였다.

4.1. 흡착량 측정의 불확도

체적식 가스흡착 시스템에 의한 흡착량 측정에 있어서의 불확도는 크게 부피측정 불확도 $u(V)$ 에 의한

기여분 $u_c(V)$, 압력측정 불확도 $u(P)$ 에 의한 기여분 $u_c(P)$, 온도측정 불확도 $u(T)$ 에 의한 기여분 $u_c(T)$ 로 나눌 수 있다. 또한 저온의 시료용기와 상온의 가스라인의 연결부분에서의 온도 구배에 의한 기여분 $u_c(\Delta T)$ 도 고려해야한다. 흡착된 가스의 총량 (mole)은 식 (3)에 계산되므로 흡착량 측정의 불확도는 다음과 같다.

$$u_c^2(n_a) = u_c^2(V) + u_c^2(T) + u_c^2(P) + u_c^2(\Delta T) \quad (7)$$

(가) 부피측정 불확도

부피의 측정은 우선 표준실린더와 시료용기의 부피를 증류수에 의한 측정법으로 정밀히 측정한 다음, 이를 기준으로 가스라인의 각 부분의 부피를 비교 측정하였다. 측정된 표준실린더의 부피는 $291.79 \pm 0.16 \text{ cm}^3$ 이었고, 시료용기는 $23.59 \pm 0.04 \text{ cm}^3$ 이었다. 표준실린더에 의한 다른 부분의 부피의 측정은 10회 정도에 걸쳐 압력의 비교로 측정하였는데, 측정반복에 의한 불확도는 대략 0.05% 이내 이었다. 하지만 표준실린더의 부피 측정 불확도 $u_V(C)$, 압력 비교 측정시 압력계의 불확도 $u_V(P)$, 온도의 불확도 $u_V(T)$ 를 등을 고려하면 부피측정 불확도 $u_V(V)$ 는 다음과 같이 표현된다.

$$u_V(V) = \sqrt{u_V(C)^2 + u_V(P)^2 + u_V(T)^2} \quad (8)$$

여기서 표준실린더의 부피측정시 저울의 불확도 0.1 g, 압력계의 불확도 0.1%, 실내온도의 변화 0.5 °C를 고려하여 각 부분의 부피의 불확도를 구하면 다음과 같다.

$$v = 23.59 \pm 0.05 \text{ cm}^3, \quad v' = 6.85 \pm 0.02 \text{ cm}^3, \\ u' = 535.39 \pm 1.06 \text{ cm}^3$$

위의 부피 측정 불확도에 큰 영향을 주는 것은 표준시료의 부피 측정 불확도와 압력측정의 불확도에 기인한다. 이들의 부피측정의 불확도가 흡착량의 결정에 주는 불확도는 silicon nitride 시료의 경우 Fig. 8에 나타내었다. 여기서 부피측정 불확도에 의한 기여분 $u_c(V)$ 는 식 (9)와 같으며, 그래프에서는 불확도 요인 별의 흡착량 결정에 주는 불확도를 총흡착량에 대한 백분율(%)로 표시하였다.

$$u_c(V) = \sqrt{u_c(v)^2 + u_c(v')^2 + u_c(w')^2} \tag{9}$$

(나) 온도측정 불확도

물질의 흡착특성은 온도에 매우 민감하기 때문에, 흡착을 측정하는 동안 시료용기에서의 일정한 온도의 유지는 매우 중요하다. 액체질소에 잠겨있는 시료용기의 온도는 0.2 K 내에서 안정되어있다. 실험실 내의 온도는 공조시스템에 의해 1.5 K 내에서 주기적으로 변하는데, 단열재로 싸여져 있는 가스라인의 온도도 0.2 K의 주기적인 변화를 보인다. 온도측정의 불확도가 흡착량의 결정에 주는 불확도는 silicon nitride 시료의 경우 Fig. 8에 나타내었다. 여기서 온도측정 불확도에 의한 기여분 $u_c(T)$ 는

$$u_c(T) = \sqrt{u_T(T)^2 + u_T(T')^2} \tag{10}$$

이다. T 와 T' 은 각각 저온 시료용기의 온도와 상온의 가스라인의 온도이다.

(다) 압력측정 불확도

흡착량 측정과정은 짧게는 몇 시간에서 길게는 몇 일을 지켜봐야 하므로 진공도의 유지가 매우 중요하며, 시스템은 He 누출 탐지기에 의해 기밀도를 확인하였다. 또한 압력계의 압력 안정도를 평가하기 가스라인과 시료용기에 아르곤가스를 채운 후 각각의 압력계의 압력 안정도를 평가하였다. 실내온도의 주기적인 변화에 따라 각각의 압력계는 주기적인 미세한 변화를 보인다. 가스라인 온도가 0.2 K의 주기적인 변화를 보일 때, 압력 500 Torr에서 대략 0.7 Torr의 흔들림을 보여 0.14% 내에서 온도에 따라 주기적인 변화를 보인다. 압력의 측정에 사용된 세 개의 압력계 (10 Torr, 100 Torr, 1000 Torr)는 측정범위에 따라 자동으로 선택되도록 하였는데, 이들의 분해능은 full range에 10^{-5} 이며 정확도는 0.1%이다. 압력측정의 불확도가 흡착량의 결정에 주는 불확도도 Fig. 8에 나타내었다. 여기서 압력측정 불확도에 의한 기여분 $u_c(P)$ 에는 열증발 효과를 고려한 압력의 교정의 불확도는 고려하지 않았는데, 실제로 1 Torr 이상에서는 이에 의한 교정의 효과는 매우 미미하다.

(라) 가스라인의 온도 구배에 의한 불확도

저온영역에 있는 무산소동으로 제작된 시료용기와 상온의 가스라인은 1/4" SUS tube로 연결되어 있다.

이 연결부분에서는 온도의 구배가 있게 되는데 이의 불확도도 고려되어야 한다. SUS tube의 열전도도 ($16.3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)를 고려하여 보정을 해 주었는데, 이때 나올 수 있는 불확도도 Fig. 8과 같다.

Fig. 8에서 보듯이 초기의 측정에서는 불확도의 양이 크지 않으나 측정 횟수를 늘려 갈수록 불확도 성분이 반복 누적되어 증가함을 알 수 있다. 이때 BET 분석구간인 0.35 P/Po 부근까지를 고려하면 silicon nitride의 경우 흡착량에 1.24% 정도의 불확도 주었다. 한편 alumina 시료도 유사한 경향을 보이는데, silicon nitride 보다 흡착량이 많으므로 0.35 P/Po 부근에서 흡착량에 0.59% 불확도를 주었다. Table 5과 6에는 각각 silicon nitride와 alumina 시료의 흡착량 측정시 불확도 요소와 이의 기여도를 보여주고 있다.

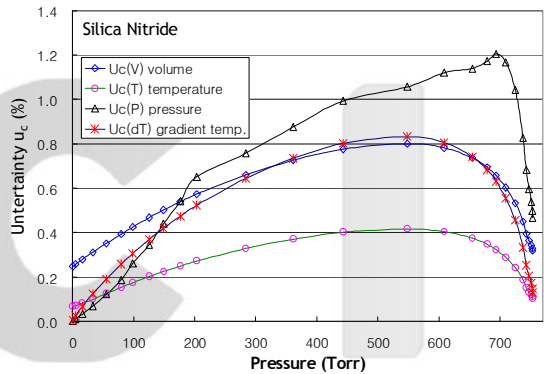


Fig. 8. Uncertainties factors and its contributions in measuring the adsorption amounts of silicon nitride powders.

4.2. 비표면적 계산 불확도

측정한 흡착 데이터로부터 비표면적을 계산할 때, 계산된 값이 신뢰할 수 있으려면 다음을 고려해야 한다.

- ① 적용 모델(BET 모델 혹은 Langmuir 모델)이 적절한가?
 - ② BET Plot의 선형성은 좋은가?
 - ③ 상대압력 P/Po는 적절한 구간을 선택하였는가?
- 이들의 판단이 비표면적 계산에 주는 영향은 다음과 같다.

(가) 흡착량측정에 의한 불확도

Table 5과 6에 표시된 흡착량의 총 불확도를 BET 분석에 적용할 때 비표면적 값에 주는 불확도는 silicon nitride 시료에서 $0.15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 이었다. 또한

Table 5. The factors of uncertainties and its contributions in measuring the adsorption amounts of silicon nitride powder

Factor	Contribution in uncertainty(%)	Distribution	Relative uncertainty (%)	Degrees of freedom
1. Volume $u_c(V)$	0.66	RD	20	12.5
2. Temperature $u_c(T)$	0.33	RD	20	12.5
3. Pressure $u_c(P)$	0.76	RD	20	12.5
4. Gradient of temp. $u_c(\Delta T)$	0.64	RD	20	12.5
Combined standard uncertainty $u_c(N_a)$	1.24			42.0

* RD. : rectangular distribution

Table 6. The factors of uncertainties and its contributions in measuring the adsorption amounts of alumina powder

Factor	Contribution in uncertainty(%)	Distribution	Relative uncertainty (%)	Degrees of freedom
1. Volume $u_c(V)$	0.39	RD	20	12.5
2. Temperature $u_c(T)$	0.10	RD	20	12.5
3. Pressure $u_c(P)$	0.35	RD	20	12.5
4. Gradient of temp. $u_c(\Delta T)$	0.25	RD	20	12.5
Combined standard uncertainty $u_c(N_a)$	0.59			35.9

* RD. : rectangular distribution

alumina 시료에 대해서는 $0.86 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 불확도를 주었다.

(나) 선형 맞춤의 불확도

측정된 흡착량의 데이터에 의한 선형 맞춤(fitting)의 불확도는 silicon nitride의 경우 기울기에 0.41% 을 주었는데, 이는 비표면적의 계산에 $\pm 0.04 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 불확도를 준다. Alumina 시료의 경우도 기울기에 0.56% 을 주었는데, 이는 비표면적의 계산에 $\pm 0.83 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 불확도를 준다.

(다) 구간선택에 의한 불확도

선형구간의 선택은 비표면적 계산에 큰 영향을 미칠 수 있다. 흡착유형 Type II, Type, IV의 경우는 보편적으로 적용되는 BET 식의 유효구간인 P/Po 가 0.05~0.35 일지라도 선형의 영역을 세심히 살펴야 하며, 상한선을 낮춰야 하는 경우도 있다. 선형구간을 벗어난 지점까지의 선택은 BET 식의 가정에 어긋난 경우이고, 너무 좁은 영역의 선택은 데이터 수의 적음으로 선형맞춤의 불확도를 높일 수 있다. 보통 잘 정의된 선형 구간일 지라도 silicon nitride의 경우 대략 $\pm 0.12 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, alumina의 경우 대략 $\pm 0.82 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 불확

도를 줄 수 있다.

(다) 합성표준불확도

이상의 인자들로부터 오는 비표면적 결정의 총 불확도는 Table 7와 8에 정리해 놓았는데, 이들은 silicon nitride 시료는 $0.20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 이고, alumina 시료는 $1.45 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 이다. 이들 값들은 Type B 불확도에 해당되며, Type A 불확도를 고려하여 구한 합성표준불확도는 다음과 같다.

① Silicon Nitride 분말시료

$$u_c = \sqrt{(u_{cA})^2 + (u_{cB})^2} = \sqrt{(0.12)^2 + (0.20)^2} = 0.23 \text{ (m}^2\text{g}^{-1}\text{)}$$

② Alumina 분말시료

$$u_c = \sqrt{(0.92)^2 + (1.45)^2} = 1.72 \text{ (m}^2\text{g}^{-1}\text{)}$$

확장불확도는 $U_c = k \cdot u_c$ 이다. 여기서 포함인자 $k=2$ (신뢰수준 약 95%) 값을 취한다.

Table 7. The factors of uncertainties and its contributions in calculating the specific surface area of silicon nitride powders

Factor	Contribution in uncertainty (m^2g^{-1})	Distribution	Relative uncertainty (%)	Degrees of freedom
1. Adsorbed amounts	0.15	RD	20	42.0
2. Linear fitting	0.04	RD	20	12.5
3. Interval selection	0.12	RD	50	2
4. Mass	0.01	RD	5	200
Combined standard uncertainty u_c	0.20			13.8

* RD. : rectangular distribution

Table 8. The factors of uncertainties and its contributions in calculating the specific surface area of alumina powders

Factor	Contribution in uncertainty (m^2g^{-1})	Distribution	Relative uncertainty (%)	Degrees of freedom
1. Adsorbed amounts	0.86	RD	20	35.9
2. Linear fitting	0.83	RD	20	12.5
3. Interval selection	0.82	RD	50	2
4. Mass	0.01	RD	5	200
Combined standard uncertainty u_c	1.45			15.8

* RD. : rectangular distribution

5. 결 론

NT, BT 산업의 발달에 함께 계면에서의 흡착특성의 파악은 신물질의 개발이나 공정의 첨단화에서 꼭 필요한 과제가 되고 있다. 따라서 최근에 화학 촉매 분야, 반도체 제조, 기능성물질 제조, 광학제품 제조 등 상당히 넓은 분야에 걸쳐서 비표면적의 측정을 필요로 하며, 현재 이를 측정하는 상용장비가 많이 보급되어 있다. 하지만 산업계에 보급된 상용장비들은 기준시료에 의한 주기적인 신뢰성 검증이 필요하다. 검증의 필요성은 장비의 오염이나 특성변화, 사용자의 교체, 특이한 물질의 측정결과 등에서 올 수 있다. 본 연구는 이러한 요구에 부응하여 신뢰성 있는 비표면적 인증표준물질 개발하였다. 개발된 인증물질은 비표면적이 $10.72 \pm 0.46 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 인 silicon nitride 분말과 $149.50 \pm 3.44 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 인 alumina 분말 2종류이며, 이들은 SI 단위에 소급성을 갖는 표준 측정장비에 의한 평가를 통해 측정 불확도의 요인 및 기여도가 조사되었다. 이런 검증된 인증물질의 보급은 산업계에 신뢰성 있는 비표면적 측정결과를 줌으로서, 일관성 있는

공정운영에 의한 품질관리, 생산성 향상, 안정성 판단 및 신제품 개발 등에 기여할 것이다.

참고 문헌

1. J. G. Dash, "Films on Solid Surfaces", Academic Press, New York and London(1975).
2. S. J. Gregg and K. S. W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, New York and London(1982).
3. Motoyuki Suzuki, "Adsorption Engineering" Kodanaha Press, Tokyo(1990).
4. Z. Mursic, M. Y. M. Lee, D. E. Johnson, and J. Z. Larese, *Rev. Sci. Instrum.*, **67**(5), 1886(1996).
5. KS L ISO 18757 "Fine ceramics-Determination of the specific surface area of ceramic powders by gas adsorption using the BET method"
6. ISO 9277 "Determination of the specific surface area of solid by gas adsorption using the BET method"
7. ASTM C 1251 "Determination of the specific surface

area of advanced ceramic materials by gas adsorption.”

8. KRIS-99-070-SP, “KRIS Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement”, 한국표준과학연구원(1999)
9. T. Takaishi and Y. Sensui, *Trans. Faraday Soc.* **59**, 2503(1963).

K C I