

비표면적 순회평가 결과

최병일* · 김종철 · 이상봉

한국표준과학연구원 온도센터

(2011. 8. 31. 접수, 2011. 10. 25. 수정, 2011. 10. 25. 승인)

Results of round robin test for specific surface area

Byung Il Choi*, Jong Chul Kim and Sang Bong Woo

Korea Research Institute of Standard and Science

P.O. Box 102, Yusong, Taejeon 305-600 Korea

(Received August 31, 2011; Revised October 25, 2011; Accepted October 25, 2011)

요약: 비표면적은 기능성 나노소재의 특성평가에 있어 매우 중요한 지표가 되고 있다. 하지만 비표면적 측정에는 측정방법 및 해석 방법에 따라 결과에 많은 차이가 있어왔다. 국내에 보급된 비표면적 측정장치의 신뢰성 검증을 위하여, 21개 산학연 기관을 대상으로 순회평가(RRT)를 수행하였다. 순회평가 분석 결과 많은 기관에서는 비표면적 측정장비의 흡착량 측정 성능에 문제가 있음을 확인 하였으며, 이는 인증기준물질의 필요성을 확인시켜 주었다. 또한 BET 분석방법이 분석자의 주관에 의해 많이 좌우됨을 확인 하였다. 즉 BET 분석구간의 선택영역에 따라 CRM I의 경우 16% 까지 차이를 줄 수 있음을 확인하였는데, 이는 적절한 BET 구간의 선택을 위한 BET 매개변수 C 값과 fitting 상관계수 R 값에 대한 기준이 필요함을 확인시켜 주었다. 이러한 순회평가의 경험과 검증된 비표면적 인증물질 및 표준 절차서의 보급은 산업계에 신뢰성 있는 비표면적 측정결과를 주게 됨으로서, 일관성 있는 공정운영에 의한 품질관리, 생산성 향상, 안정성 판단 및 신제품 개발 등에 기여할 것이다.

Abstract: Specific surface area is becoming a very important factor when newly developed advanced nano-materials are evaluated. But there have been many differences in results when measuring specific surface areas, depending on the measuring equipments and analysis method. To verify the reliability of the specific surface area measurement device supplied within the country, Round Robin Test (RRT) has been done at 21 affiliated research institutes. As a result, it was found that several institute had problems in measuring of gas adsorption amount in measuring equipment, and this proved the need for certified reference material (CRM). Furthermore, it was also found that the results from BET analysis is easily swayed by the analyst's subjectivism, and the calculated results may differ up to 16% in case of CRM I depending on the selection range of BET analysis. So this showed that a standard guideline for BET constant C value and fitting correlation coefficient R is needed, to properly select range in BET analysis. The experience in RRT, distribution of CRM, and standardized procedure would result in improved reliability in industrial processes, and thus, would contribute to the quality management, the productivity improvement, the safety evaluation, and the new material development.

Key words : specific surface area, round robin test, certified reference materials, BET model, BET constant C value

★ Corresponding author

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

E-mail : cbi@kriss.re.kr

1. 서 론

최근 NT 등 첨단기술의 발달로 많은 기능성 나노 소재들이 개발되고 있고 이들에 대한 특성의 파악은 매우 중요한데, 특히 비표면적은 이런 기능성 소재의 특성평가에 있어 매우 중요한 지표가 되고 있다. 즉 기술이 고도화됨에 따른 새로운 소재의 개발이나 새로운 공정환경 및 기술의 출현 등은 계면에서의 표면흡착특성에 대한 보다 폭 넓은 이해와 그러한 특성을 활용할 수 있는 능력 등을 요구하고 있다. 예를 들면 케터물질을 이용한 불순물 제거, 복사기나 프린터 토너의 내구성을 높이기 위한 코팅제질의 특성, 치과용 필러에서의 입자크기와 접촉 표면적에 따라 굳는 시간의 조사, 새로운 탈취제로 각광 받고 있는 활성탄소섬유의 탈취 특성 등은 표면흡착특성의 파악 없이는 불가능하다. 그러므로 이미 선진국에서는 산업적으로 식품, 의약품, 필터산업, 화학산업, 세라믹산업 등 상당히 넓은 분야에 걸쳐서 표면흡착특성 연구가 수행되고 있고 이를 제품에 적용하고 있다.^{1,2} 그러므로 표면흡착능력의 척도인 비표면적 측정은 신물질 개발에 있어서 물질 시험평가의 꼭 필요한 항목이 되고 있다. 하지만 비표면적의 측정은 측정방법 및 해석 방법에 따라 결과에서 많은 차이가 있어왔다. 특히 BET 분석방법이 제작회사에 의해 제공되므로 산업현장에서의 다양한 시료들에 대한 특성의 반영을 못하고 있다. 그러므로 산업계에 보급된 상용장비들은 측정결과의 신뢰성에 대한 검증이 필요로 한다. 이런 검증의 필요성은 분석 방법 및 측정 절차의 차이 뿐 아니라, 측정장비의 신뢰성에 기인하는데, 이에겐 장비의 오랜 사용으로 인한 장비내의 오염, 체적의 변동, 압력센서의 특성변화, 사용자의 교체 등이 있을 수 있다. 상용장비들의 일관성 있고 신뢰성 있는 비표면적의 측정을 위해서는, 이의 표준화된 측정방법 및 기준시료에 대한 주기적인 검증이 꼭 필요하다.

KRISS에서는 산업계의 요구에 부응하여 비표면적 표준 측정장비를 확립⁴하여, 4종의 인증기준물질을 개발하였다.⁵ 또한 이를 바탕으로 국내 산학연 기관들의 비표면적 순회평가(Round Robin Test)를 수행하였다. 이런 순회평가의 경험 및 검증된 비표면적 인증물질의 보급은 산업계에 신뢰성 있는 비표면적 측정결과를 주게 될 것이다.

Table 1. KRISS Certificated Reference Materials for Specific Surface Area

CRM	Material	SSA (m ² /g)	Particle Size (nm)
CRM I	ZrO ₂	6.66±0.23	165.5
CRM II	Si ₃ N ₄	10.54±0.46	153.0
CRM III	ZrO ₂	42.32±0.61	24.1
CRM IV	Al ₂ O ₃	145.21±3.44	10.4

2. 비표면적 순회평가(Round Robin Test)

2.1. 비표면적 인증기준물질

인증물질은 적당한 표면적, 시료의 균질성, 외부 환경 하에서의 안정성 유지 그리고 시간에 따른 불변성 등을 요구한다. KRISS에서 개발한 비표면적 인증기준 시료는 Table 1과 같다. 이들은 고순도 세라믹 분말로써, 균질한 입자크기를 가졌는데, 비표면적 대략 6.7 m²/g인 Zirconia, 10.5 m²/g인 silicon nitride, 42.3 m²/g인 Zirconia, 그리고 145.2 m²/g인 alumina이며, 이들의 입자 크기는(10.4~166.5) nm 이었다. 본 순회평가에서는 CRM I과 CRM III 2 종에 대해 수행 하였다.

2.2. 참여기관

본 비표면적 순회평가에 참여한 기관은 21개 기관이었는데, 대학교가 9, 연구기관 8, 그리고 산업체가 4 곳이었다. 참여기관들의 비표면적 측정장비는 Micromeritics 사 측정장비가 11 대, Quantachrome 사 측정장비 4 대, BEL SORP 사 측정장비 4 대, 그리고 자체 제작한 측정장비 2 대이었으며, 모든 측정장비는 정적 가스흡착에 의한 흡착량 측정 장비이었다. 참여기관의 선정은 현재 국내에 보급된 측정장비의 분포에 준하는 비율로 기관을 선정하였다.

2.3. 순회평가 방법

비표면적 계산에 사용된 BET 공식은 식 (1)⁶⁻⁸과 같다.

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

여기서 p : 평형압력

p₀ : 포화증기압

n_m : 단일 흡착층 용량

n_a : 시료에 흡착된 몰수

C : BET 상수를 나타낸다

식 (1)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 (2)에 의해서 계산된다.

$$a_s = n_m a_m N \tag{2}$$

여기서 N : 아보가드로수($6.02 \times 10^{23}/\text{mole}$)

a_m : 흡착되는 가스 분자의 표면적($N_2:16.2\text{\AA}$)

a_s : 시료의 비표면적

각 기관은 시료를 받은 후 탈가스를 하고 측정을 하게 된다. 탈가스의 조건은 10^{-3} mmHg 이하 감압 하에서 $100\text{ }^\circ\text{C}$, 2 시간으로 하였는데, 이는 시료가 기공을 함유하지 않은 나노 분말 입자임을 고려한 것이다. 가스흡착 측정의 범위 및 BET 분석 구간 선택은 특정구간을 지정하지 않고, ISO⁶나 KS^{7,8}에 준하도록 하였다. 이는 각 측정기관들의 평소의 측정 패턴을 보기 위함이었다. 측정이 완료된 후 각 기관들은 결과를 동일한 형식에 준하여 같은 형식으로 제출하였다. 이 결과 보고서에는 측정시료명, 시험기관, 시험기기, 흡착량 측정 방법, 시료질량, 시료전처리 조건, 측정시료온도, 포화수증기압, 흡착등온선, 흡착가스 순도, BET 분석 데이터, BET 적용구간, 상관계수 R 값, 분자단면적, 비표면적 값, C값, 측정 불확도 등이 포함되었다.

3. 비표면적 순회평가 결과

3.1. CRM I

각 기관에서 보내온 CRM I의 순회평가 결과는 Fig. 1과 같다. KRISS의 비표면적 측정결과는 $6.66 \pm$

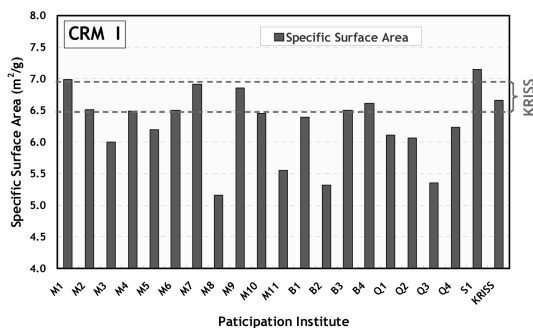


Fig. 1. Results of specific surface area for CRM I from Round Robin Test.

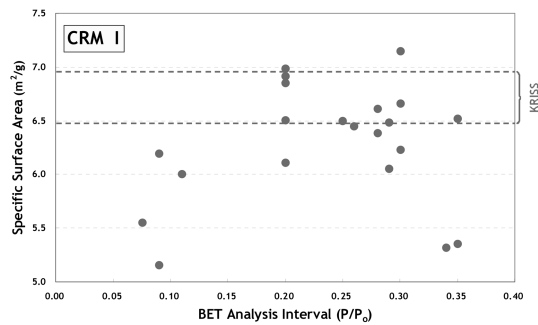


Fig. 2. Selected BET analysis intervals of CRM I from RRT.

0.23 m^2/g 이었는데 반해, 각 기관의 측정결과는 $(5.32\sim 7.15)$ m^2/g 결과를 보였다. 이는 8 기관만이 KRISS의 결과와 불확도 내에서 일치하였으며, 13 기관은 불확도 범위를 벗어난 결과를 보였다. 한편 BET 분석구간의 선택은 Fig. 2에서 보듯이 기관마다 많이 다름을 알 수 있다. 대부분의 기관은 BET 분석구간을 P/P_0 범위(0.05~0.20)에서 (0.05~0.30)까지를 택하였으나, 몇몇 기관은 그 아래, 혹은(0.05~0.35)를 택하기도 하였다. 이는 BET 분석구간에 따라 비표면적의 계산 값이 달라질 수 있으므로, 이의 영향을 확인해 볼 필요가 있다.

Fig. 2에서 BET 분석구간 P/P_0 가 0.15 이하인 4개 기관은 흡착량 측정에 문제가 있는 기관으로, 이를 제외한 나머지 기관들의 분석 구간에 따른 비표면적 측정값들은 대략적으로 역비례 관계가 있는데, 이는 일반적인 경향⁶이며, CRM III에서도 확인할 수 있다 (Fig. 7).

BET 구간 선택은 BET 분석 시 선형맞춤의 상관계수 R 값과, 흡착에너지와 연관이 있는 BET 상수 C 값을 고려하여 선택하여야 된다. Fig. 3은 각 기관이

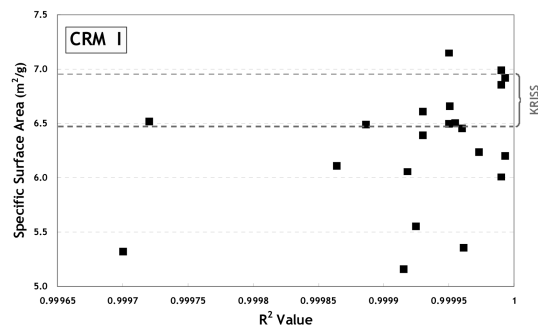


Fig. 3. Fitting correlation coefficient R^2 value for CRM I, reported from each participants.

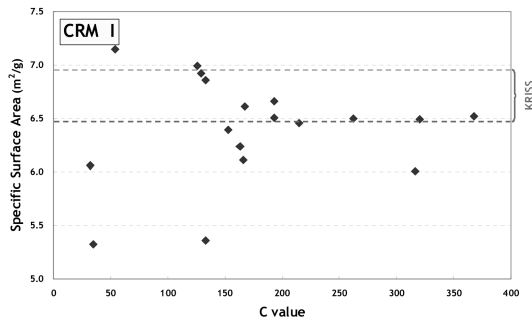


Fig. 4. Correlation between specific surface area and C value in CRM I, obtained from the fit to linear form of the BET equation.

선택한 BET 구간에서의 선형맞춤 상관계수 R^2 값을 보여주고 있다. 이는 측정된 흡착곡선이 BET 모델과 잘 일치하는지를 가늠해 볼 수 있는 값으로, R 값이 작으면 BET 분석 구간을 재고해야 되며, 혹은 흡착량 측정이 잘못 되었는지, 분석 시료가 미세 기공을 함유하여 BET 모델의 적용이 부적합 한지를 판단하여야 한다. 대부분의 기관에서 선택한 BET 분석 구간에서의 R^2 값은 0.9999 이상이었고, 그 중 12개 기관은 0.99995 이상이였다. 하지만 4개 기관은 0.9999 이하를 보였다. Fig. 4는 BET 상수 C 값을 보여주고 있다. 기준시료의 비표면적이 $6.66 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 기공을 함유하지 않은 시료 이므로 C 값은 대략(100~300) 사이에 있음이 적당한 것으로 기대된다. Fig. 4에서 보인 C 값은 이보다 아주 크거나(Fig. 4에 안보임) 작은 경우가 여러 있는데, 이는 BET 구간의 선택이 잘못 되었는지, 아니면 흡착량 측정이 잘못 되었는지 확인해볼 필요가 있다. Fig. 4에서 C 값이(100~300) 사이에 있는 기관들을 보면, 보고된 C 값과 비표면적 값들이 대략적으로 역비례 관계가 있는데, 이도 일반적인 경향이며, CRM III에서도 확인 할 수 있다(Fig. 9). Fig. 5는 각 기관별로 측정된 등온흡착곡선(Isotherm)과 BET 분석 그래프를 보여주고 있다. 각 기관별로 약간의 차이를 보이나, 몇 개의 기관에서는 큰 차이를 보이는데, 이는 흡착장비의 성능 혹은 측정방법의 오류 등을 제고해 볼 필요가 있는 것으로 사료 된다.

3.2. CRM III

CRM III의 순회평가 결과는 Fig. 6과 같다. KRISSE의 비표면적 측정결과는 $(42.32 \pm 0.61) \text{ m}^2/\text{g}$ 이었는데 반해, 각기관의 측정결과는 $(38.09\text{--}47.78) \text{ m}^2/\text{g}$ 결과를 보였다. 이는 5 기관만이 KRISSE의 결과와 불확도 내

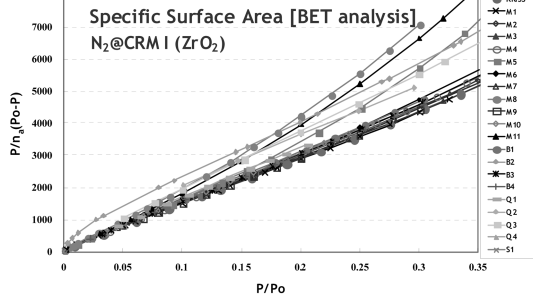
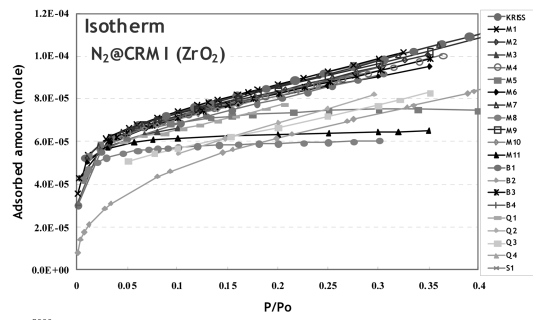


Fig. 5. Isotherm and BET analysis of CRM I in RRT.

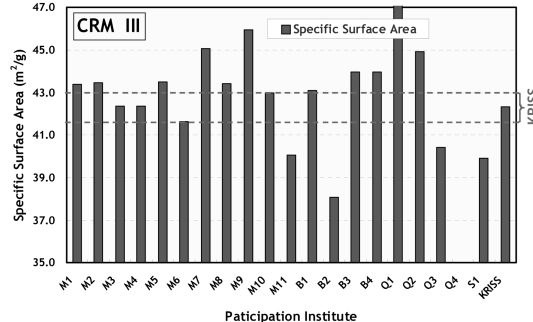


Fig. 6. Results of specific surface area for CRM III from RRT.

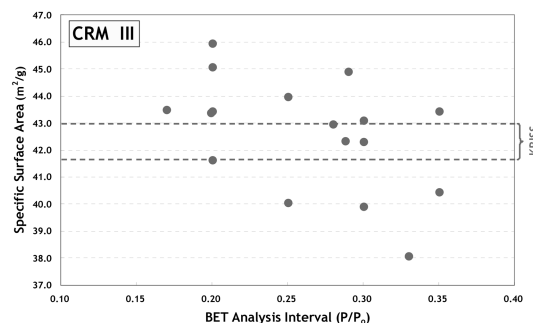


Fig. 7. Selected BET analysis intervals of CRM III from RRT.

에서 일치하였으며, 나머지 기관은 불확도 범위를 벗어난 결과를 보였다. BET 분석구간의 선택은 Fig. 7

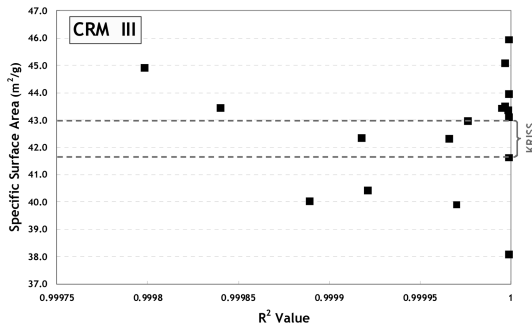


Fig. 8. Fitting correlation coefficient R^2 value for CRM III, reported from each participants.

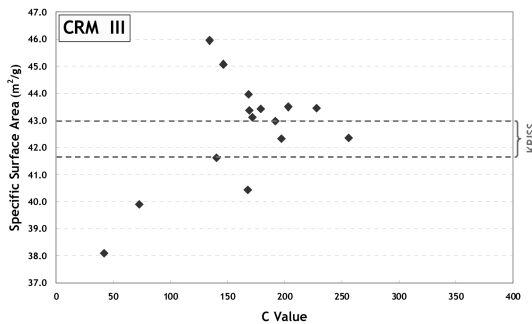


Fig. 9. Correlation between specific surface area and C value in CRM III, obtained from the fit to linear form of the BET equation.

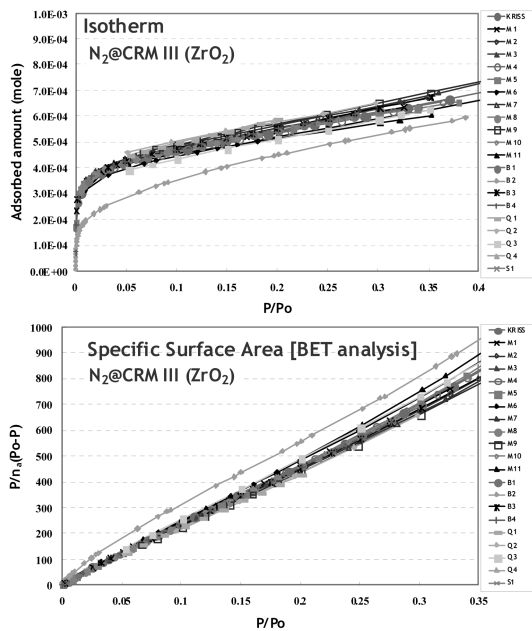


Fig. 10. Isotherm and BET analysis of CRM III in RRT.

에서 보듯이 대부분의 기관이 CRM I과 같이 P/Po 범위(0.05~0.20)에서 (0.05~0.35) 까지를 택하였으며, 몇몇 기관에서는 그 아래 부분을 택하기도 하였다. BET 구간 선택과 연관 있는 R^2 값의 범위는 앞의 CRM I의 경우에 비해 대부분의 기관이 0.99997 이상이었으며(Fig. 8), C 값의 범위는 CRM I의 경우보다 좀더 100~300 사이에 존재하였다(Fig. 9).

Fig. 10은 각 기관별로 측정된 등온흡착곡선(Isotherm)과 BET 분석 그래프를 보여주고 있다. CRM I의 경우 보다는 흡착량이 커서 몇 개 기관을 제외하고는 유사한 양을 보인다.

4. 순회평가 분석

4.1. 흡착량 측정

가스흡착법에 의한 비표면적 측정은 우선 흡착량을 측정 한 다음에 이를 바탕으로 BET 분석에 의해 비표면적을 계산하므로, 정확한 흡착량의 측정이 매우 중요하다. 각 기관의 측정된 흡착량은 Fig. 5와 Fig. 10에 비교되어 보여주는데, 몇 개의 기관에서 큰 차이가 있음을 확인 할 수 있고, 이는 특히 비표면적이 작은 CRM I의 경우가 컸다. 이 경우 흡착장비의 성능에 문제가 없는지, 혹은 측정절차에 문제가 없는지 살펴봐야 한다. 흡착장비의 성능 문제로는 부피의 명확한 정의, 압력측정, 온도측정, Po 측정, 시료셀, 흡착가스 등이 있을 수 있고, 측정 절차의 문제로는 시료 전처리 조건, 충분한 흡착시간, 시료의 온도안정화, 실험실 환경 등이 있을 수 있다.

4.2. BET 분석

다른 장비로 같은 가스흡착량이 측정되었다라도 분석자의 BET 분석 방법에 따라 매우 다른 비표면적 값이 계산될 수 있다. 즉 BET 분석 그래프는 완전한 선형이 아니므로, 상대압력 P/Po의 선택범위에 따라 기울기가 달라지며 결국 비표면적 값에 영향을 주게 된다. 현재 ISO 규격⁷에는 P/Po의 범위(0.05~0.30), 그리고 KS 규격^{8,9}에서는 (0.05~0.35)로 규정하고 있다. 하지만 이는 일반적인 규정이고, 측정시료에 따라 분석자의 주관적 판단에 따라 범위를 달리 할 수 있다. 즉 최근에 많이 개발되고 있는 나노 신물질, 특히 미세기공 함유 물질의 경우 BET 적용범위를 줄여야만 한다. 이때 적절한 적용범위 선택의 판단이 될 수 있는 것이 BET 매개변수 C 값과 fitting 상관계수 R 값이다. C 값이 300 이상인 경우 혹은 음의 값일 경우

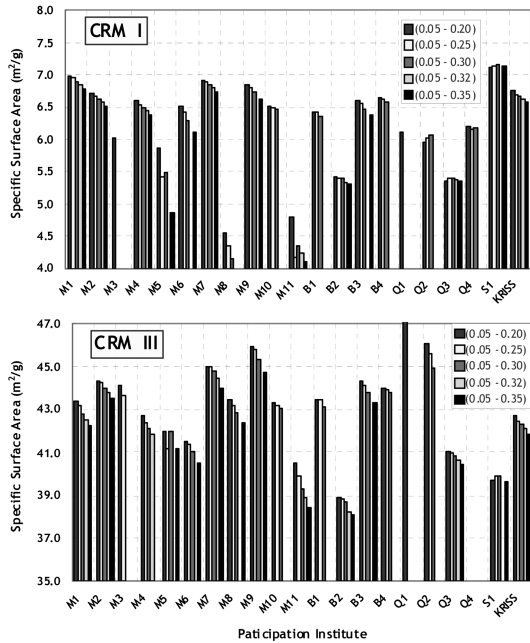


Fig. 11. Difference in specific surface area values with BET analysis interval, which is calculated at KRIS.

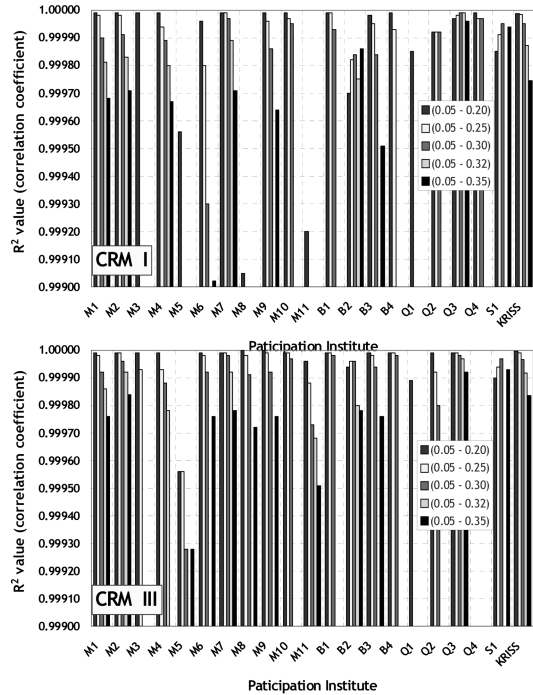


Fig. 13. Difference of fitting correlation coefficients R^2 values with BET analysis interval, which is calculated at KRIS.

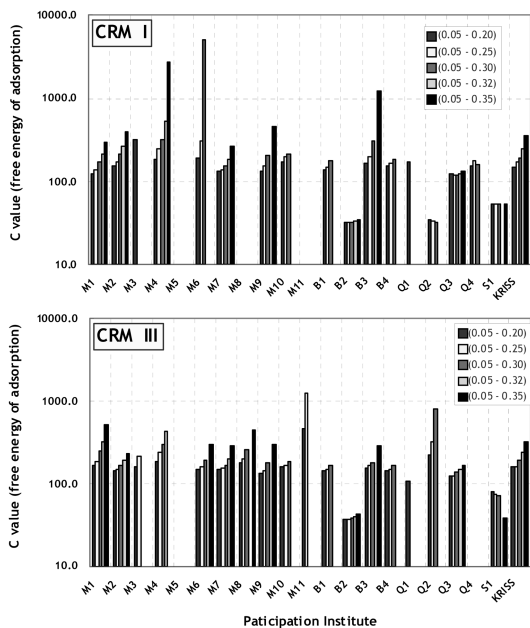


Fig. 12. Difference in BET parameter C values with BET analysis interval, which is calculated at KRIS.

값 일지라도 fitting 상관계수 R^2 이 0.9999 이상은 되어야 정확한 값을 얻을 수 있다.

각 기관에서 보내온 raw data 기준으로 KRIS에서 BET 분석을 다시 하였다. Fig. 11은 상대압력 P/P₀의 범위 선택에 따라 분석된 비표면적 값을 보여주고 있다. 일반적으로 선택구간이 좁을수록 큰 비표면적 값이 계산되었다. CRM I의 경우 선택구간(0.05~0.20)과 (0.05~0.35)에 따라 분석된 비표면적의 값 차이는 대략 1.06 m²/g 정도 이었는데 이는 비표면적 값의 16%에 해당하는 매우 큰 값이다. 선택구간의 적정범위를 알아보기 위해 선택 구간별로 BET 상수 C 값과 fitting 상관계수 R^2 값을 살펴보았다. Fig. 12는 각 구간별 C 값의 분포를 보여주고 있는데, 몇 개 기관을 제외 하고는(0.05~0.30) 이하에서는 C 값이 전형적인 값인 100~300 사이 임을 확인 할 수 있었다. 또한 fitting 상관계수도 Fig. 13에서 보듯이 몇 개 기관을 제외 하고는 (0.05~0.30) 이하에서는 R^2 값이 0.9999 이상임을 확인할 수 있었다.

적절한 구간이 선택되었는지, 아니면 BET 모델 보다는 Langmuir 모델이 타당한지 세심하게 두 모델을 비교 검토해야 한다. 또한 C 값이 전형적인 범위 내의

CRM III의 경우도 P/P₀ 선택구간이 좁을수록 큰 비표면적 값이 계산되었는데, 선택구간 (0.05~0.20)과 (0.05~0.35)에 따라 분석된 비표면적의 값 차이는 대

략 1.69 m²/g 정도 이었고, 이는 비표면적 값의 4% 해당되는 값이다. BET 상수 C 값의 분포는 CRM I과 마찬가지로 각 구간별 몇 개 기관을 제외 하고는 (0.05~0.32) 이하에서는 C 값이 전형적인 값인 100~300 사이 이었다. 또한 fitting 상관계수도 몇 개 기관을 제외 하고는 (0.05~0.30) 이하에서는 R² 값이 0.9999 이상임을 확인 할 수 있었다. 그러므로 BET 모델에 의해 비표면적을 계산할 때는 C 값과 R² 값을 잘 고려하여 BET 분석 구간을 결정해야 될 것이다. 한편 보고된 비표면적 값들은 측정에 사용된 시료의 양이나, 측정장비 제작회사에 따른 의존성도 없었다.

5. 결 론

국내에 보급된 비표면적 측정장치의 신뢰성 검증을 위하여, 국내 21개 산학연 기관을 대상으로 순회평가(RRT)를 수행하였다. 순회평가 분석 결과 여러 기관에서는 비표면적 측정장비의 흡착량 측정 성능에 문제가 있음을 확인하였는데, 이는 측정장비가 인증기준 물질에 의해 주기적으로 검증 받아야 할 필요성을 확인시켜 주었다. 또한 BET 분석방법이 분석자에 주관에 의해 많이 좌우됨을 확인하였다. 즉 BET 분석구간의 선택영역에 따라 CRM I의 경우 16%까지 차이를 줄 수 있음을 확인하였는데, 이는 적절한 선택구간의 선택을 위한 BET 매개변수 C 값과 fitting 상관계수 R 값에 대한 기준이 필요함을 확인시켜 주었다. 이러한 순회평가의 경험과 검증된 비표면적 인증물질 및 표준 절차서의 보급은 산업계 신뢰성 있는 비표면적

측정결과를 주게 됨으로서, 일관성 있는 공정운영에 의한 품질관리, 생산성 향상, 안정성 판단 및 신제품 개발 등에 기여할 것이다.

참고문헌

1. S. J. Gregg and K. S. W. Sing, 'Adsorption, Surface Area and Porosity', Academic Press, 1982.
2. J. G. Dash, 'Films on Solid Surfaces', Academic Press, New York, 1975.
3. Paul A. Webb and Clyde Orr, 'Analytical Methods in Fine Particle Technology', Micromeritics Co. USA, 1997.
4. B. I. Choi, H. Nham and W. S. Kim, *Saemuli*, **49**(4), 303-310 (2004).
5. B. I. Choi, J. C. Kim, T. Kim, H. Nham and S. Y. Kwon, *Anal. Sci. Technol.*, **18**(1), 74-84 (2005).
6. V. A. Hackely, 'Final Report: Interlaboratory Study for the Measurement of BET-Specific Surface Area Using an Industrially Relevant TiO₂ Nanopowder', VAMAS TWA-34, 2011.
7. ISO 9277 'Determination of the specific surface area of solid by gas adsorption using the BET method', 1995.
8. KS L ISO 18757 'Fine ceramics-Determination of specific surface area of ceramic powders by gas absorption using the BET method' 2002.
9. KS A 0094 'Determination of the specific surface area of powders by gas absorption method', 1997.