

극저온(20K) 수소동위원소 흡착 등온선의 온도 변화에 대한 자동 저온 부피 교정

박재우 · 오현철[†]

국립경남과학기술대학교 에너지공학과, 미래융복합연구소

Automated Cold Volume Calibration of Temperature Variation in Cryogenic Hydrogen Isotope Sorption Isotherm

Jawoo Park and Hyunchul Oh[†]

Department of Energy Engineering, Future Convergence Technology Research Institute,
Gyeongnam National University of Science and Technology (GNTECH), Jinju 52725, Republic of Korea

(Received April 30, 2019 : Revised May 12, 2019 : Accepted May 14, 2019)

Abstracts The gas adsorption isotherm requires accurate measurement for the analysis of porous materials and is used as an index of surface area, pore distribution, and adsorption amount of gas. Basically, adsorption isotherms of porous materials are measured conventionally at 77K and 87K using liquid nitrogen and liquid argon. The cold volume calibration in this conventional method is done simply by splitting a sample cell into two zones (cold and warm volumes) by controlling the level sensor in a Dewar filled with liquid nitrogen or argon. As a result, BET measurement for textural properties is mainly limited to liquefied gases (i.e. N₂ or Ar) at atmospheric pressure. In order to independently investigate other gases (e.g. hydrogen isotopes) at cryogenic temperature, a novel temperature control system in the sample cell is required, and consequently cold volume calibration at various temperatures becomes more important. In this study, a cryocooler system is installed in a commercially available BET device to control the sample cell temperature, and the automated cold volume calibration method of temperature variation is introduced. This developed calibration method presents a reliable and reproducible method of cryogenic measurement for hydrogen isotope separation in porous materials, and also provides large flexibility for evaluating various other gases at various temperature.

Key words calibration method, cryogenic measurements, cold volume and temperature calibrations, accuracy, adsorption isotherm.

1. 서 론

일반적으로 다공성 물질의 표면적이나 세공크기분포, 세공 부피, 세공 면적과 같은 특성들을 구하기 위해서는 물질의 기체 흡착등온선이 이용된다.^{1,2)} Brunauer-emmett-teller(BET) theory³⁾에 의하면 기체의 포화압력에서의 흡착량을 통해 다공성 물질의 비표면적을 예측하고 있다.⁴⁾ 따라서 기체 흡착 등온선 측정은 대표적으로 질소나 아르곤을 탐침 분자로 사용하며, 액체질소 온도(77K)⁵⁻⁷⁾나

액체 아르곤 온도(87K)^{8,9)}에서 샘플 셀을 냉매에 담지 하여 측정하고 있다. 이 경우, 샘플 셀이 냉매에 담지 되는 영역을 저온 영역(cold zone), 그 외 영역을 고온 영역(warm zone)으로 온도 구배를 단순하게 이분화 하여 온도를 단순 보정하고 있다.^{10,11)}

하지만 수소와 같이 상압에서 액화 온도가 20K인 기체의 경우, 77K 이하 극저온 흡착등온선 측정을 위해서는 액체 질소나 아르곤과 같이 일반적인 냉매를 사용할 수 없으며, 액체 헬륨을 극저온 용기(cryostat)에 지속적

[†]Corresponding author

E-Mail : oh@gntech.ac.kr (H. Oh, GNTECH)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

으로 흘러주거나, 냉매를 사용하지않는 폐쇄형 극저온 냉동기(cryocooler)를 사용하여야만 한다. 물론, 액체 헬륨의 경우 고비용에 국내 수급도 원활하지 않아 사용이 제한되고 있으므로, 폐쇄형 극저온 냉동기를 활용하면 상대적으로 쉽게 20K부터 고온까지 자유롭게 조절 할 수 있다. 문제는 이러한 극저온 냉동기를 사용하게 될 경우, 샘플 셀 안에서 측정 온도에 따른 고온(warm) 및 저온 영역(cold zone)의 변화가 생기게 된다. 따라서 온도 변화에 따른 저온 영역의 부피(cold volume)에 대한 보정이 필수적이게 된다.¹²⁾

하지만 국내에서는 아직까지 극저온 냉동기를 활용한 흡착 등온선 측정에 대한 온도 및 저온 부피 교정에 대한 신뢰성/재현성 있는 자세한 안내가 전무한 상황이며, 특히 임의의 온도를 측정할 경우 매번 새롭게 저온 부피 교정을 실시해야 하는 번거로움이 존재하고 있다. 따라서 본 연구에서는 20K 극저온 흡착 등온선 측정값의 온도 및 저온 부피 보정을 위한 기본 프로토콜을 설명하고, 한번 보정을 완료하며 다양한 온도에서 자동 저온 부피 보정이 되는 방식에 대하여 논의 하고자 한다. 이렇게 안내되는 극저온 수소흡착등온선 측정을 위한 보정 작업은 수소뿐 아니라 중수소와 같은 수소 동위원소에도 적용되며, 이를 기반으로 수소 동위원소 분리 등에 활용 될 수 있다.

2. 실험 방법

2.1 실험 장치의 구성

Fig. 1에서 보이듯이 전통적으로 액체 질소(77K)나 액체

아르곤(87K)에 샘플 셀을 담가 흡착량을 측정하는 경우, 샘플의 정확한 온도 유지를 위해 샘플 셀에서의 냉매 수위를 레벨 센서를 통해 일정하게 유지 시킨다. 이 경우 고유한 온도를 지닌 냉매(액체질소 또는 액체아르곤)를 통해 온도가 유지되므로 별도의 온도 보정(calibration)을 하지 않고 등온선 데이터를 얻을 수 있다.

하지만 77K 이하 측정을 위하여 극저온 냉동기를 활용하는 경우, cryocooler와 온도 조절 장치, 터보 펌프, 헬륨 압축기가 추가 구성된 것을 볼 수 있으며, 극저온 유지장치(cryostat) 내부 무산소 구리 블록(샘플 셀도 이곳에 위치함)에 설치된 내부 히터로 인해 온도 유지와 냉각, 승온을 조절 할 수 있게 된다(Fig. 2). 이 극저온 유지 장치의 내부 온도 센서는 샘플 근처 및 냉각기 근처 각각에 위치하며 온도를 모니터링 하고 있다. 샘플

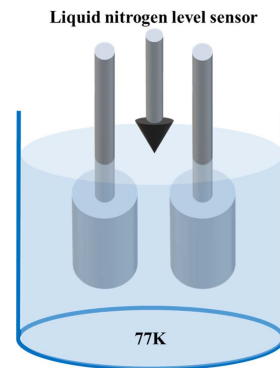


Fig. 1. As the coolant evaporates, the level sensor signals the dewar drive to compensate for the change in level, thereby maintaining a constant and small cold zone.

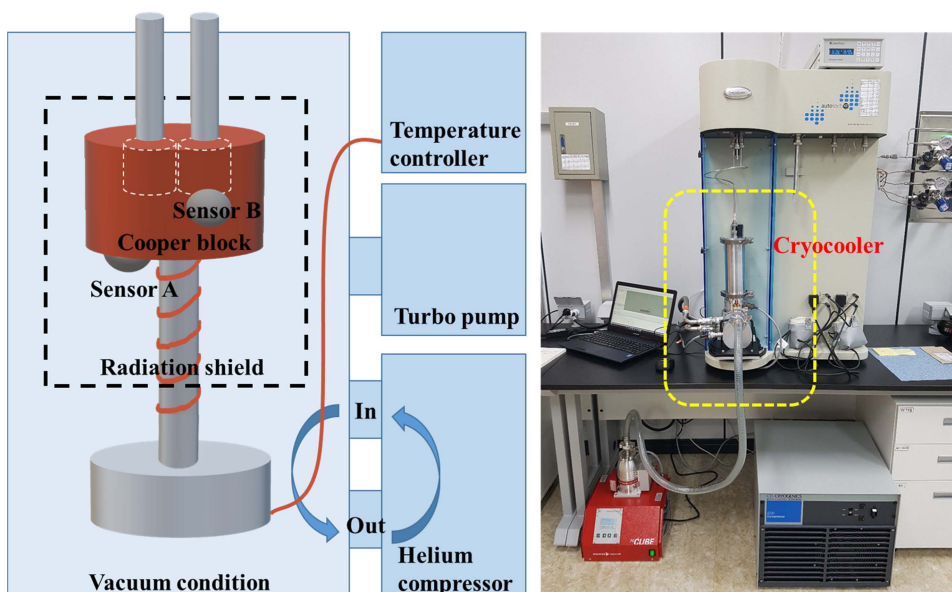


Fig. 2. (right) a digital photo of cryogen-free temperature controller (cryocooler), (left) inner part illustration of the cryocooler.

셀은 진공 상태에서 복사열 차폐가 가능한 쉴드(shield) 내부에 위치하여 단열성능을 높이고 있다.

2.2 온도와 저온 부피 보정

Fig. 3(a)에서 보이듯이 극저온 유지장치에서 온도 센서는 샘플 셀 인근에 위치하고는 있으나, 실제 온도 센서와 샘플 셀과의 거리가 존재하고 있으므로, 샘플 셀 내부의 실제 온도를 정확하게 파악하기 위해서는 온도 보정이 필요하다. 다양한 온도 범위에서 온도 센서의 보정을 위해서는 1 bar에서의 다양한 기체(수소, 중수소, 질소, 아르곤, 산소, 메탄)의 액화 온도를 직접 측정하면 된다. 각 포화 압력에 대한 샘플 셀의 실제 온도는 미국 NIST(National Institute of Standards and Technology) 데이터베이스의 등압(isobaric) 데이터를 활용하여 얻을 수 있다.¹³⁾ 그 결과 센서의 표시 온도와 셀 내부 액화 온도의 선형적 관계를 관측 할 수 있으며, 선형 피팅을 통해 20K에서 상온까지의 온도 보정을 이루었다[Fig. 3(b)].

이러한 온도 보정의 정확성을 확인하기 위하여 다공성 폴리머 물질의 비표면적을 측정하였다. Fig. 3(c)는 액체 질소(77K)에서 샘플을 담지하여 측정한 결과와, cryocooler

로 77K를 유지하여 측정된 비표면적을 비교 하였다. 보이는 바와 같이 1% 내외로 비표면적의 측정 오차가 존재하고 있으므로, 온도 보정이 적절히 이루어 졌다 볼 수 있으며, 이러한(1% 정도의) 측정 오차는 비표면적이 큰 물질 일수록 작아질 것이라 예측 된다.

온도 보정과 함께 저온 부피 보정(cold volume)은 정교한 극저온 측정을 위해서 필수적이다. 일반적으로 부피법을 이용하여 저온에서 측정한 수소 흡착량은 극저온 상태의 샘플 셀과 상온의 축압 용기(reservoir)의 온도 구배를 보정해 주고 있다.¹⁴⁾ 시료가 들어있는 샘플 셀의 부피는 상온에서 헬륨 팽창 시험(helium expansion test)으로 측정이 가능하다. 문제는 극저온에서 비표면적이 넓은 다공성 시료가 들어 있는 샘플 셀의 부피 측정의 경우에는 헬륨 팽창 시험 중 상당수의 헬륨이 표면에 흡착되어 정확한 부피 측정이 불가능 하다는데 있다. 따라서 보통 극저온에서 시료의 수소 흡착량을 측정 한 후, 같은 조건에서 빈 시료 용기의 저장량을 빼는 방법을 사용한다.¹⁴⁾ 이러한 수소 흡착량을 잉여 흡착량(excess uptake)이라 표현하며, 잉여 흡착량의 경우 고압 또는 측정 시료의 양(부피)이 많을 경우 실제 측정의 오차를 야기한다. 하지만, 77K 이하 극저온 BET의

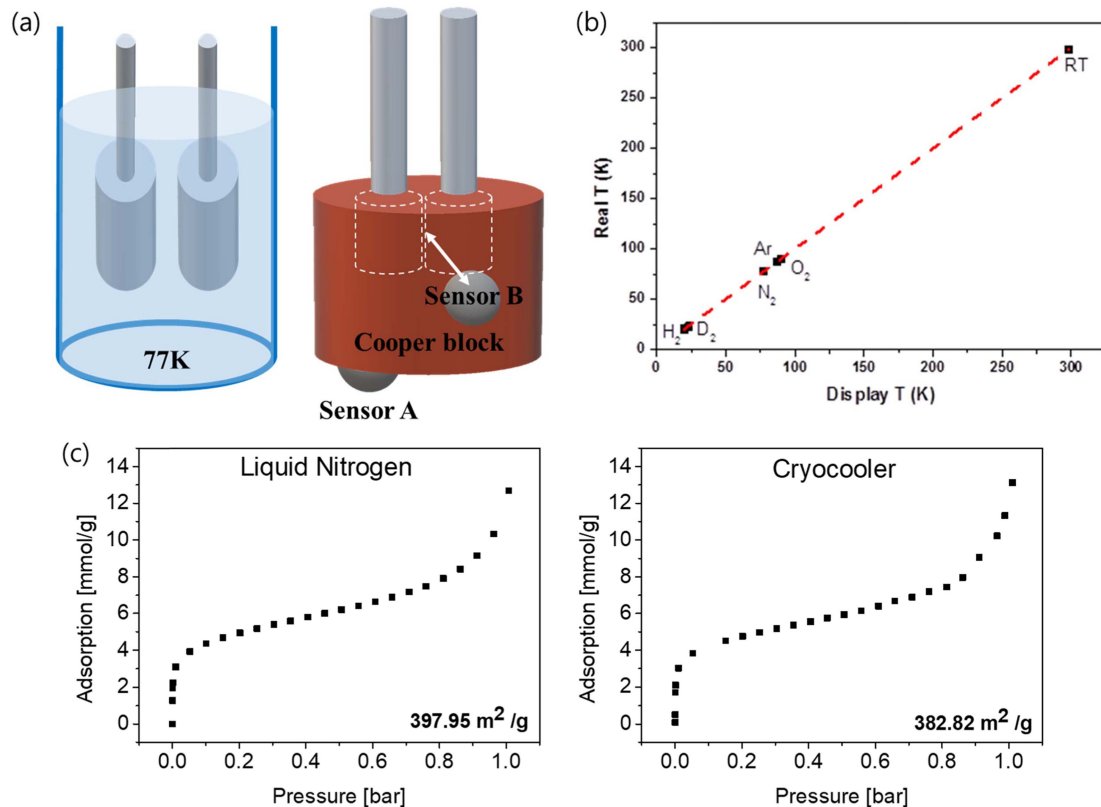


Fig. 3. (a) Schematic view in the use of cryogen or cryocooler (b) Temperature sensor calibration by measuring saturation pressure of various gas(H₂, D₂, N₂, Ar, O₂). The red line is the linear fit of calibration. (c) The 77 K isotherm comparison between liquid nitrogen method and cryocooler

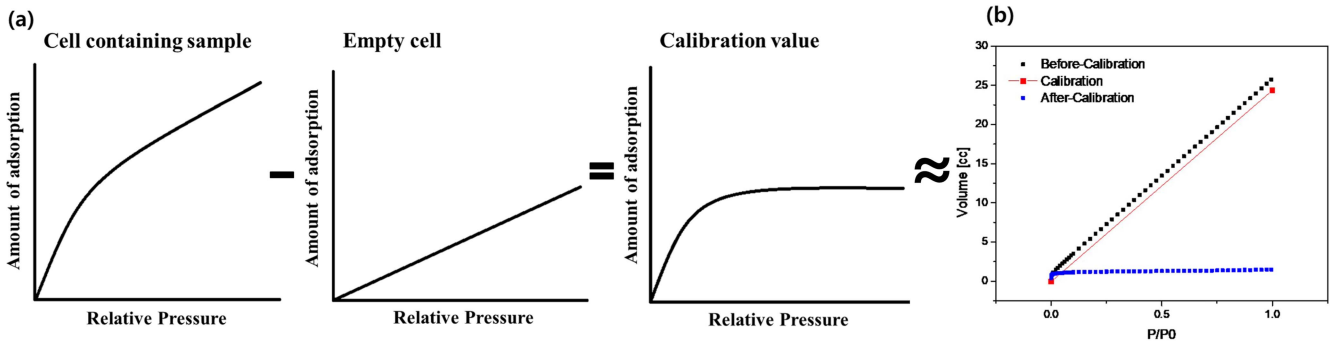


Fig. 4. (a) Experimental schemes of determining cold zone (so-called cold volume calibration), (b) the cold volume corrected isotherm (black dot: adsorption amount before calibration, red line: adsorption amount of empty cell, blue dot: adsorption amount after calibration).

경우, 최대 압력이 1 bar 이하이며 시료의 측정량이 20 mg 정도이므로 기체의 압축 밀도에 대한 영향이나 입자골격부피에 대한 영향은 무시할만한 수준이다. 따라서, 실제 측정 기체를 이용해 1차적으로 압력 증가에 따른 빈 셀의 기체 흡착량을 측정하고 이를 이용해 시료가 포함되어 있는 샘플 셀의 부피를 보정하는 부피 보정 방식을 적용하였다.

실제 시료가 포함된 샘플 셀의 정확한 기체 흡착량을 보정되기 전 시료가 포함되어 측정된 값에서 빈 셀의 기체 흡착량을 빼주는 방식으로 보정하게 된다(Fig. 4). 즉, 시료가 포함된 셀의 측정량 결과에서 빈 셀의 흡착량을 기반으로 얻은 선형 fitting값을 상대 압력을 고려하여 차감하면 잉여 흡착량을 얻게 되는 방식이다.

이 계산은 아래 식으로 표현된다(Fig. 4).

$$V_s - V_E = V$$

[V_s : 시료가 포함된 셀의 흡착량, V_E : 빈 셀의 흡착량, V : 보정된 흡착량]

$$V_E = s \times P/P_0 + y_i$$

[s : 압력증가분에 대한 흡착량, P/P_0 : 샘플 실측 대비 상대압력, y_i : 최소 흡착량]

3. 결과 및 고찰

앞장에서 설명하였듯이, 빈 셀 흡착량 측정을 통해 보정이 가능하며, 이를 활용하면 온도 변화에 따른 자동 저온 부피 보정이 가능해진다. 극저온에서 빈 셀의 기체 흡착량은 보통 압력 증가에 따라 선형적으로 기체 밀도(측정된 압력에서 변환됨)가 증가하게 된다. 따라서 선형 fitting을 통해 기울기와 1 bar(각 기체 별 BET 최대 포화압력)에서의 기체 흡착량을 구할 수 있게 된다. Fig.

5를 보면, 각 기체(여기에서는 수소와 중수소 두 기체를 사용) 및 샘플 셀의 측정 위치마다 각 기체 별(1 bar에서의) 흡착량을 온도 증가에 따라 보여주고 있다. 여기서 volume은 cold volume을 의미하며, 1 bar에서의 흡착량을 각 STP(standard temperature and pressure) 부피로 변환시켜준 값이다. 모든 영역에서 온도 증가에 따라 흡착량이 지수 함수적으로 감소하고 있음을 알 수 있다. 따라서 각 점을 지수 함수로 fitting을 하게 되면 측정된 온도뿐만 아니라 다양한 사이 온도에 대한 기체 별(1 bar에서의) 흡착량을 fitting 값에 의해 예측할 수 있게 된다(Fig. 5). 이러한 방식은 다양한 기체와 온도에 대한 보정에 있어 동일한 방식으로 적용해 다양한 온도와 기체에 대한 측정을 가능하다는 이점이 존재한다.

Fig. 6은 대표적인 탄화 다공성 물질을 이용하여 임의의 온도에서 흡착 등온선 보정 결과를 보여주고 있다. Fig. 6(a)에서는 저온 부피 보정이 되지 않은 등온선을 나타내며 압력 증가에 따라 흡착량이 기체 밀도가 증가하듯이 선형적으로 상승하는 모습을 볼 수 있다. Fig. 6(b)는 보정을 위한 빈 셀 흡착량 등온선을 보여주고 있으나, 실제로 Fig. 5의 fitting 값이 얻어지면 측정 온도에서의 fitting 값으로 cold volume(STP)을 예측할 수 있으므로 별도의 빈 셀 측정이 필요 없게 된다. 따라서 측정 온도와 시료가 들어간 셀의 원 데이터(raw data)만 가지고 Fig. 6(c)의 보정 값을 바로 얻을 수 있다.

이렇듯 20K 극저온에서 측정된 수소 및 수소 동위원소 흡착등온선을 얻게 되면, 탐침 분자가 질소보다 작아 더 정확한 비표면적 측정이 가능한 수소 BET가 가능하다. 또한, 실험적으로 얻을 수 있는 다공성 물질의 물리적 수소 흡착량의 최대치를 한번에 계산 가능하다. 또한, 수소와 중수소의 극저온 흡착 등온선을 얻을 수 있기 때문에 흡착 등온선의 fitting을 통해 ideal adsorbed solution theory(IAST)로 동위원소 분리 선택도를 얻을 수 있는 등 다양한 분야에 활용 가능하다.

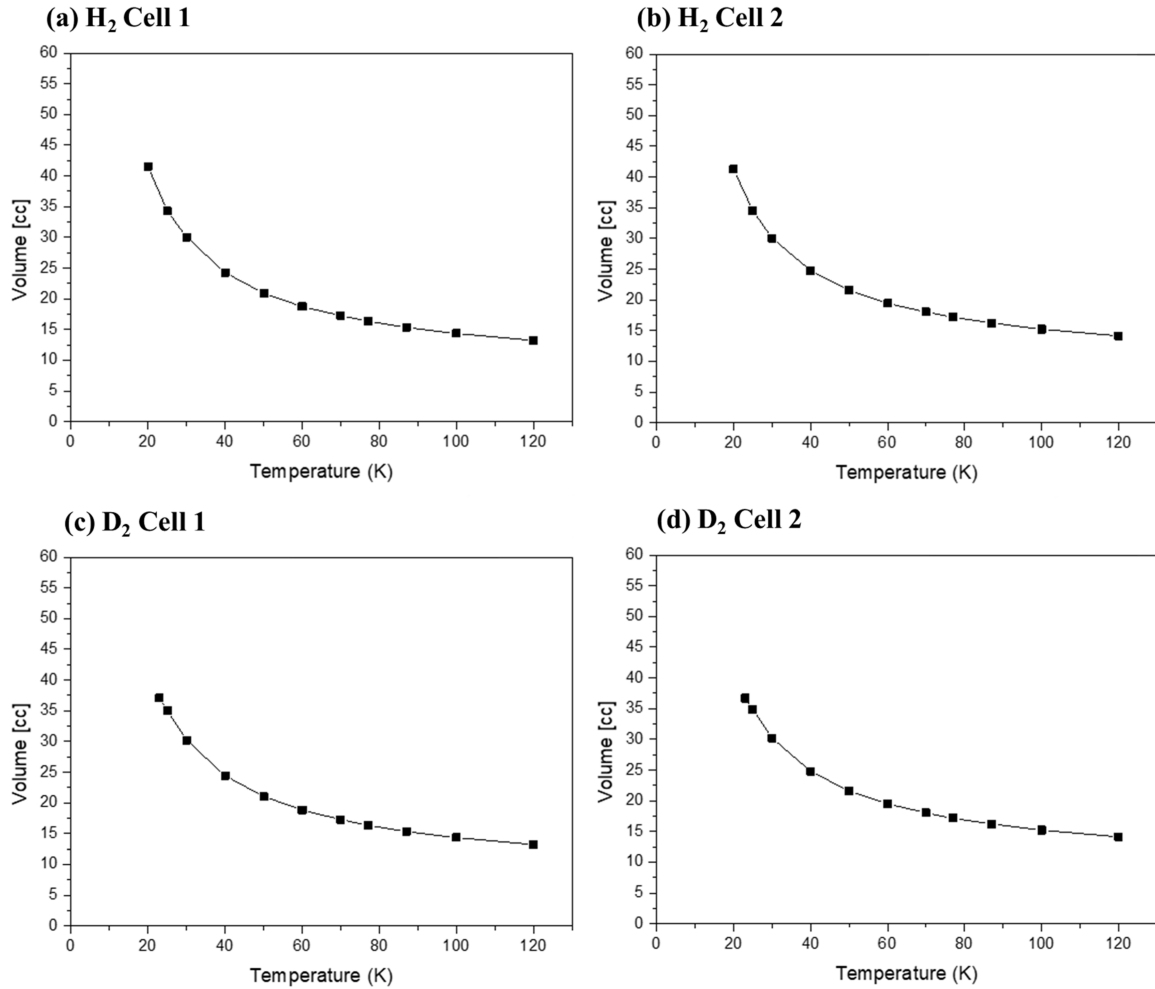


Fig. 5. Determined cold zone on the sample cell at various temperature. (a) and (b) for hydrogen, and (c) and (d) for deuterium (cell 1 and 2: sample cell stage 1 and 2). By fitting of each dots, cold volume zone at various temperature are easily correlated.

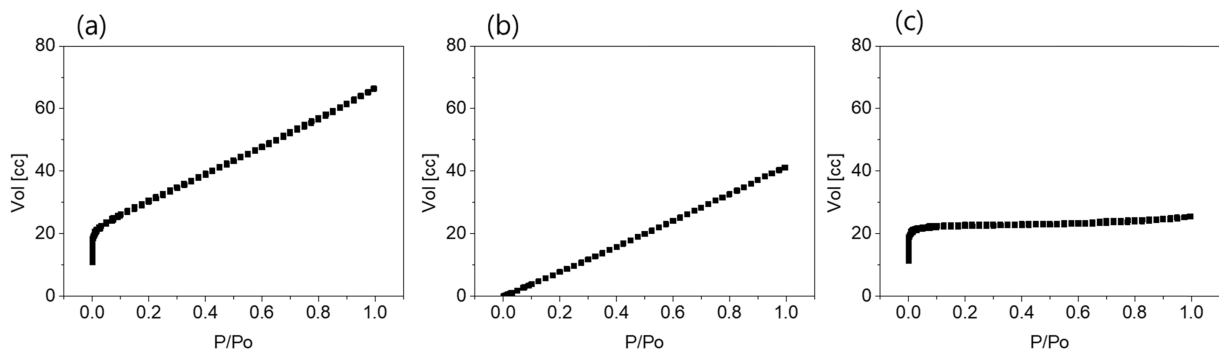


Fig. 6. (a) 20 K hydrogen isotherm of the carbonized gingko leaf (Raw data) (b) blank test at 20 K (empty cell isotherm at 20 K) (c) Corrected isotherm of carbonized gingko leaf at 20K, exhibiting type I isotherm.

4. 결 론

수소 BET, 물리적 수소 흡착의 한계 설정, 수소동위원소 분리 등을 위한 극저온(20K~77K) 영역의 흡착등

온선 측정에 대한 연구결과를 보고 하였다. 특히, 극저온 냉동기를 활용한 흡착 등온선 측정에 대한 온도 및 저온 부피 교정에 대한 기본 프로토콜을 설명하였고, 한번 보정을 완료하며 다양한 온도에서 자동 저온 부피 보

정이 되는 방식에 대하여 논의 하였다.

아래는 본 연구의 요약이다.

1) 77K 이하 온도에서 측정 가능한 극저온 냉동 장비 구성에 대해 소개하였다.

2) 샘플 셀과 온도 센서의 위치 차이에 따른 오차 값을 보정하기 위해 다양한 기체(수소, 중수소, 질소, 아르곤, 산소, 메탄)의 포화 압력을 측정하였고, 이를 통해 20K-300K 온도 범위의 피팅을 통해 온도에 대한 보정이 이루어졌다.

3) 77K에서 액화질소와 Cryocooler를 사용했을 경우의 비표면적을 비교하였으며, 측정 오차는 1% 정도 나타남을 알 수 있었다.

4) 저온 부피 보정은 극저온에서 시료가 있는 상태의 샘플 셀의 수소 흡착량을 측정 한 후, 같은 조건에서 빈 시료 용기의 저장량을 빼는 방법을 사용하여 보정 하였다.

5) 이러한 저온 부피는 빈 셀 흡착량 측정을 통해 보정이 가능하며, 극저온 빈 셀의 기체 흡착량의 선형 fitting을 통해 기압과 1 bar에서의 기체 흡착량을 구할 수 있다. 이렇게 얻은 1 bar에서의 흡착량을 지수 함수로 fitting 하게 되면 실제 측정된 온도뿐만 아니라 다양한 사이 온도에 대한 기체 별 흡착량을 fitting 값에 의해 예측 가능하다.

6) 대표적인 탄화 다공성 물질을 이용해 측정 후 보정한 결과 IUPAC Type I의 등온선을 확인 할 수 있었다.

Acknowledgement

This work(Grants No. S2666792) was supported by project for Cooperative R&D between Industry, Academy, and Research Institute funded Korea Ministry of SMEs and Startups in 2018 and also by Basic Science Research

Program(NRF-2016R1C1B1007364) through the National Research Foundation of Korea(NRF) funded by the Ministry of Science, ICT and Future Planning.

References

1. Y. H. Tan, J. A. Davis, K. Fujikawa, N. V. Ganesh, A. V. Demchenko and K. J. Stine, *J. Mater. Chem.*, **22**, 6733 (2012).
2. G. C. Johan, L. A. A. Peffer and J. Pérez-Ramírez, *Microporous Mesoporous Mater.*, **60**, 1 (2003).
3. S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
4. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola and B. Venturelli., *Catal. Today*, **41**, 207 (1998).
5. W. Zhao, L. Luo, T. Chen, Z. Li, Z. Zhang and M. Fan, *IOP Conf. Ser., Mater. Sci. Eng.*, **368**, 012031 (2018).
6. A.-M. Putz, A. Policicchio, S. Stelitano, P. Sfirloagă, C. Ianăși, R. G. Agostino and S. Cecilia, *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, **26**, 810 (2018).
7. K. Sing, *Colloids Surf., A*, **187**, 3 (2001).
8. P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, *Colloids Surf., A*, **187**, 11 (2001).
9. H. Oh, *Korean J. Mater. Res.*, **27**, 127 (2017).
10. P. I. Ravikovitch, D. Wei, W. T. Chueh, G. L. Haller and A. V. Neimark, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 3671 (1997).
11. D. Do, H. Do and D. Nicholson, *Chem. Eng. Sci.*, **65**, 3331 (2010).
12. J. W. Park and H. Oh. *Korean J. Mater. Res.*, **27**, 466 (2017).
13. N. WebBook, Thermophysical properties of fluid systems. On the Web. Retrieved Dec 11, 2018 from <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>
14. H. Oh, *Trans. of Korean Hydrogen and New Nergy Society*, **27**, 349 (2016).