[논 문] 한국재료학회지
Korean J. Mater. Res.
Vol. 27, No. 9 (2017)

https://doi.org/10.3740/MRSK.2017.27.9.466

나노다공체 물성 측정을 위한 극저온(20K) 수소 BET 개발 및 응용

박재우 · 오현철†
국립경남과학기술대학교 에너지공학과

Development of a Cost-Effective 20K Hydrogen BET Measurement for Nanoporous Materials

Jaewoo Park and Hyunchul Oh†
Department of Energy Engineering, Gyeongnam National University of Science and Technology, Jinju-si 52725, Republic of Korea

(Received July 25, 2017 : Revised August 11, 2017 : Accepted August 14, 2017)

Abstract With the matters of climate change, energy security and resource depletion, a growing pressure exists to search for replacements for fossil fuels. Among various sustainable energy sources, hydrogen is thought of as a clean energy, and thus efficient hydrogen storage is a major issue. In order to realize efficient and safe hydrogen storage, various porous materials are being explored as solid-states materials for hydrogen storage. For those purposes, it is a prerequisite to characterize a material's textural properties to evaluate its hydrogen storage performance. In general, the textural properties of porous materials are analyzed by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) measurement using nitrogen gas as a probe molecule. However, nitrogen BET analysis is sometimes not suitable for materials possessing small pores and surfaces with high curvatures like MOFs because the nitrogen molecule may sometimes be too large to reach the entire porous framework, resulting in an erroneous value. Hence, a smaller probe molecule for BET measurements (such as hydrogen) may be required. In this study, we describe a cost-effective novel cryostat for BET measurement that can reach temperatures below the liquefaction of hydrogen gas. Temperature and cold volume of the cryostat are corrected, and all measurements are validated using a commercial device. In this way, direct observation of the hydrogen adsorption properties is possible, which can translate directly into the determination of textural properties.

Key words BET, metal-organic frameworks (MOFs), cryostat, cost-effective, hydrogen.

1. 서 론

수소 경제에서 효율적인 수소에너지 저장 부분은 수소 경제를 활성화시키기 위한 매우 필수적인 조건이다.[1] 전통적인 수소 저장의 방법 중에는 고압 상태로 수소를 저장하는 방법과 수소를 액화온도까지 낮추어 액체 상태로 저장하는 방법이 존재한다. 하지만 이와 같은 방법들은 높은 비용 또는 에너지 밀도가 낮은 한계를 가지고 있다.[2] 최근 높은 체적 밀도 및 저압에서 저장이 가능한 고체 수소 저장 방식에 대한 연구가 지속적으로 진행되고 있다.[3] 고체 물질에 수소를 저장하는 방법은 화학적 포집 방식과 물리적 흡착 방식이 있다. 그 중 물리적 흡착 방식은 큰 비표면적을 가진 다공질 물질에 저장하는 방식으로 넓은 비표면적을 보유할수록 많은 양의 수소를 흡착 할 수 있어 최근 15년 전부터 활발히 연구되고 있다.

이러한 물질의 표면적을 측정하는 전통적인 방법은 Langmuir 방법과 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 방법이 있으며, 주로 탐침분자(probe molecule)로 질소를 활용하여 비표면적을 예측하고 있다.[4] 최근 Düren, T., et al.[5]의 연구에 의하면 코너(corner)와 엣지(edge)가 다량으로 존재하는 MOFs(Metal-Organic Frameworks)의 경우 사

†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.

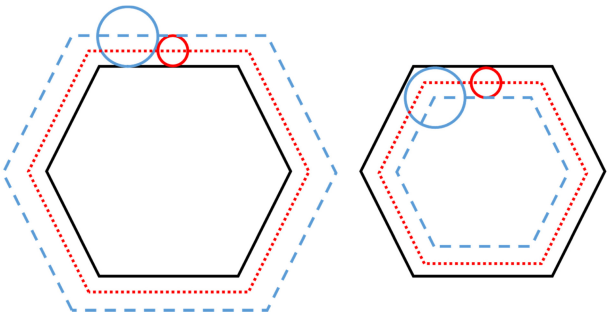

Fig. 1. Schematic illustration of molecules adsorbed inside and outside of the hexagon structure with a small(red circle, dotted line) and large(blue circle, dashed line) probe molecules.

용되는 탐침분자(probe molecules)의 크기에 따라 표면적의 차이를 발생시킨다고 보고한 바 있다. 예를 들어 Fig. 1은 분자 크기가 큰 기체를 탐침분자로 사용하게 될 경우 실제 표면적에 비해 많은 오차가 발생할 수 있음을 보여주고 있다. 이러한 오차를 줄이기 위해서는 물질 표면에 근접하여 흡착될 수 있는 가장 작은 분자를 탐침분자로 이용하는 것이 실제의 비표면적 측정에 유리하다 보고하고 있다.[5-6] 따라서 질소보다 약 20 % 크기가 작은 수소분자를 탐침분자로 활용하면, 보다 정확한 BET 비표면적 측정이 가능하며, 수소분자를 직접 사용하기 때문에 수소와 나노다공체의 반응성 및 수소의 포화 흡착량 등을 직접적으로 측정할 수 있다. 이를 측정하기 위해서는 수소 포화 압력(P_0)에 도달할 수 있도록 측정 온도를 20K으로 유지시켜 주어야 하며, 이를 위한 극저온 유지 장치(cryostat)가 필요하다.

본 연구에서는 비용 효율적으로 20K 수소 BET측정이 가능한 cryostat 를 제작하고, 측정된 수소 BET 값을 활용하면 비표면적, 부피, 흡착 사이트 등의 다양한 물성을 단 한번의 측정으로 얻게 되는 방법에 대하여 논의할 예정이다.

2. 실험 방법

2.1 Cryostat 제작

20K 수소 BET 측정을 위해서 비교적 간단한 구조를 가진 cryostat을 제작하였다. Fig. 2(a)는 샘플 셀과 외부의 열적 격리를 위해 내부를 진공화 하여 만든 cryostat 외관이다. 진공챔버 내부의 모식도는 Fig. 2(b)에서 보여주고 있다. 모식도 상에서 샘플은 상단의 샘플 주입구를 통해 copper block 내부로 이동 및 위치하게 되며, copper block을 감싸고 있는 열선(heating element)으로 가열되고, 액체 헬륨 주입구를 통해 주입된 액체 헬륨이 copper block을 접촉 냉각(contact cooling)함으로써 냉각된다. 온도 센서는 copper block측면 샘플 셀 근처에 위치하도록 제작되었다. 이렇게 제작된 cryostat은 상업용으로 제작 판매되고 있는 일반적인 BET 측정 장비에 특별한 구조변경 없이 바로 부착이 가능하다. Fig. 2(c)는 상업용BET 장비와 단순 연결된 cryostat을 보여주고 있다.

2.2 온도와 저온 부피 보정(calibration)

전통적으로 액체질소와 액체아르곤 속에 샘플 셀을 담가 측정하는 흡착 등온선의 경우 온도가 77K 또는 87K으로 특정되며, 따라서 별도의 온도 센서 보정(calibration)을 하지 않고 등온선 데이터를 바로 얻을 수 있다. 하지만 contact cooling을 통한 온도 조절 방식은 샘플 셀과 측정되는 온도센서의 위치가 달라 온도 구배가 존재하므로 온도 센서 보정(calibration)이 필수적이다. 온도 센서 보정은 다양한 기체(수소, 중수소, 질소, 아르곤, 산소, 메탄과 이산화탄소)의 포화 압력(P_0)을 측정함으로써 샘플 셀 내부의 실제 온도를 측정할 수 있다. 1기압에

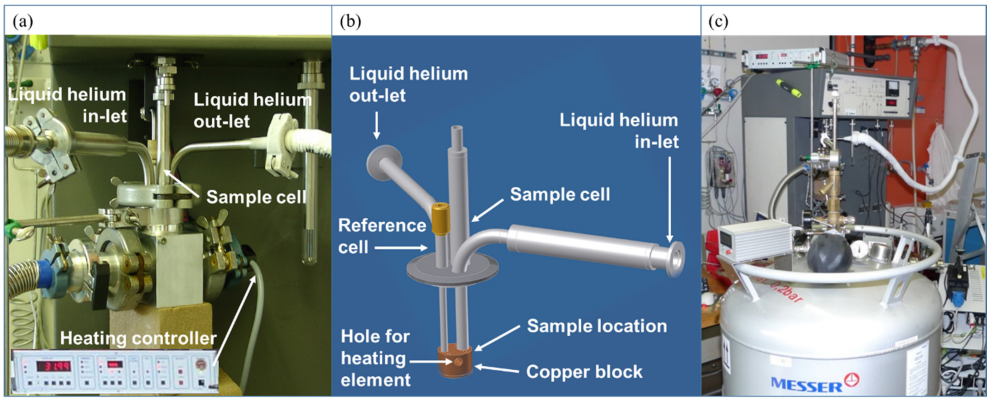

Fig. 2. Schematic illustration of (a) an outer part and (b) inner part of the helium flow cryostat (c) commercial BET device equipped with a helium flow cryostat and temperature controller which were installed at Max Planck Institute for Intelligent Systems.

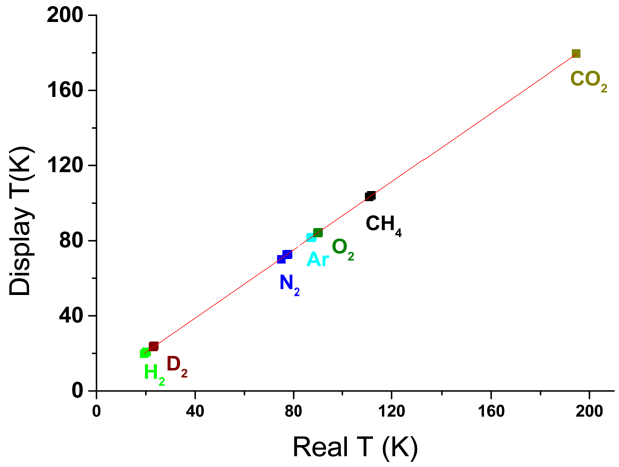

Fig. 3. Temperature sensor calibration by measuring saturation pressure of various gas(H_2, D_2, N_2, Ar, O_2, CH_4, CO_2). The red line is the linear fit of calibration.

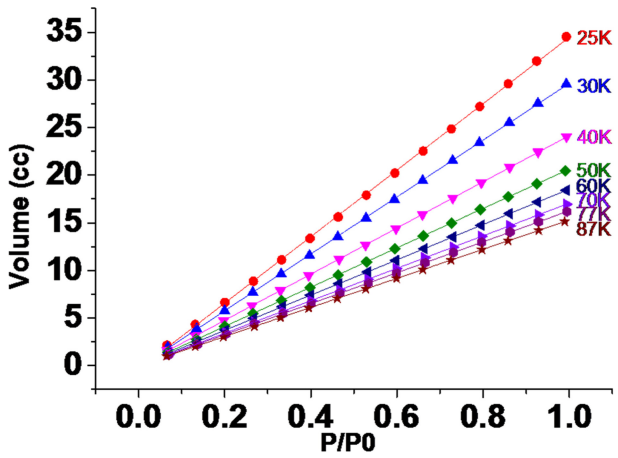

Fig. 4. Empty sample cell isotherm of Deuterium between 25K and 87K for cold volume Calibration.

서 각 기체 온도에 따른 P_0는 NIST 데이터베이스의 값을 활용하여 얻을 수 있다.[7] Fig. 3은 P_0를 기준으로 측정된 여러 기체의 액화 온도를 나타낸다. 각 기체들의 P_0값을 반복 측정을 한 뒤 liner fitting을 하였으며 fitting 값을 통해 20K에서 300K까지의 온도 보정이 가능하였다. 무엇보다 이러한 온도 보정을 통해 온도 제약 없이 다양한 온도(20K-320K)에서 각 기체의 흡착 특성을 측정할 수 있다는 점은 매우 큰 장점이다. 온도센서의 보정이 되면, 저온에서 발생되는 저온 부피 보정이 필요하다. 일반적으로 부피법을 이용한 수소 흡착량 계산은 시료의 입자골격부피(skeletal volume)를 헬륨팽창시험(helium expansion test)을 통해 미리 측정하고, 이를 기초로 샘플셀의 압력변화량을 측정하여 흡착량을 계산한다. 이러한 방식은 상온에서 헬륨기체의 흡착이 거의 존재하지 않아 비교적 정확한 값을 얻을 수 있지만, 극저온일 경우 샘플에 흡착하는 헬륨의 양이 매우 많아져 상당한 오차가 발생된다. 따라서 이러한 오차에 대한 보정이 필수적이며, 이는 매우 간단하게 동일온도에서 빈 샘플 셀의 흡착량 측정 값을 샘플이 포함된 셀의 흡착량 값에서 빼주는 방식으로 이루어진다. 저온 부피 보정에 관한 자세한 내용은 참고[8]에 자세히 언급되어 있다.

Fig. 4는 저온 부피 보정을 위하여 측정한 빈 샘플 셀 흡착량을 보여주고 있다. 보이는 바와 같이 압력 증가에 따라 선형적으로 흡착량이 증가하며, 온도가 낮아 질수록(87K → 25K) 빈 샘플 셀의 흡착량은 증가하고 있음을 보여주고 있다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 5(a)는 시료를 액체 질소에 넣어 측정한 77K 흡착 등온선 값을 cryostat를 이용하여 77K로 온도 조절하여 측정한 흡착 등온선 값과 비교한 데이터다. 사용된 시료는 BET장비 제작사 측에서 제공하는 기준 물질(알루미나)로서 평균 비표면적이 203 m^2/g (± 10 % 오차 존재)로 특정 지어져 있다. Fig. 5(b)와 Fig. 5(c)는 각각 액체 질소에 넣거나 cryostat을 이용해 측정된 흡착 등온선 데이터를(비표면적 계산에 필요한) BET plot으로 변환한 그래프를 보여주고 있다. BET 식은 일반적으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C}\frac{P}{P_0} \quad (1)$$

[P_0: 포화증기압력, V_m: 단분자층 용량] / C: 매개변수]

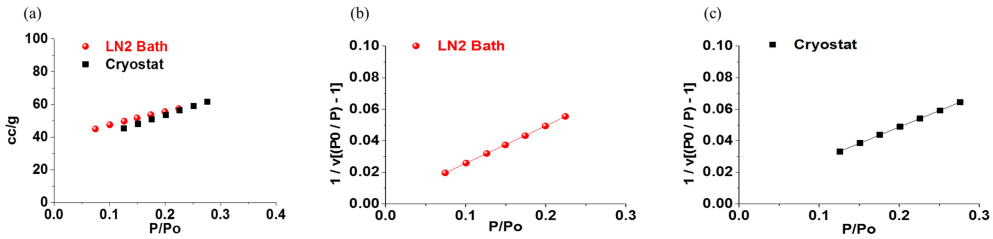

Fig. 5. (a) 77K isotherm comparison between LN2 bath and cryostat (b) BET plot of LN2 bath (c) BET plot of cryostat.

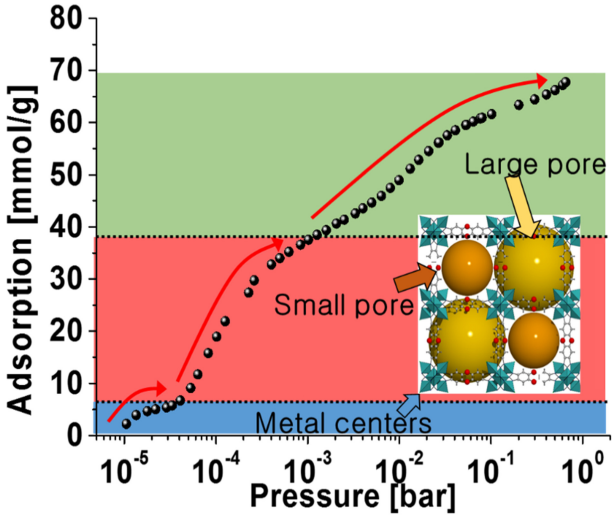

Fig. 6. Hydrogen isotherms for Cu^{I}-MFU-4L with log scale pressure. It shows 3 adsorption steps, indicating 3 different adsorption regions as metal cluster, small and large pore.

Fig. 5(a)의 흡착 결과를 식(1)에 대입하여 단분자층 총 몰수(Vm)를 얻고, 그 결과를 Probe 분자(질소) 직경(1.62 nm)으로 곱한 후 측정된 샘플 질량으로 나누어 주면 비표면적을 얻을 수 있게 된다.

$$S_t = V_m A_m / M_V \quad (2)$$

[S_t: 총 표면적, A_m: cross sectional area of H_2, M_v: molar volume]

BET식을 이용하여 비표면적을 구하는 방식에 대한 자세한 내용은 인용된 논문[9,10]을 참고하면 된다. 이렇게 구해진 비표면적은 각각 199 m^2/g, 211 m^2/g으로 시료가 가지고 있는 오차 범위(10 %) 내에서 측정되었다.

이렇게 제작된 cryostat은 금속유기구조체(metal organic frameworks) 종류 중 하나인 Cu^{I}-MFU-4L[11]의 극저온(20K) 수소 흡착 등온선 측정에 적용해 보았다(Fig. 6). Cu^{I}-MFU-4L 시료는 금속 클러스터에 강한 흡착 사이트(open metal site)가 존재하며, 크기가 다른 두개의 기공(1.2 nm와 1.9 nm)을 보유 하고 있다. 나노 다공체의 경우, 흡착등온선에서 흡착 굴곡(curvature)이 급격(steep)해질수록 기체와 다공체의 상호작용이 강하다는 것을 뜻한다. 또한 기공의 크기가 작아질수록 기공 안의 포텐셜(potential)이 중첩되어 흡착 강도가 증가하게 된다. Fig. 6에서 보이듯이, 3단계로 구분되는 흡착 곡선은 흡착 강도가 다른 3개의 흡착 사이트의 존재를 의미한다. 즉, 초기 흡착은 흡착 강도가 강한 open metal site에 6 mmol/g의 수소가 우선 흡착되며, 중간 흡착은 기공이 작은 곳에 38 mmol/g까지, 마지막은 기공이 큰 곳으로 흡착이 진행하게 된다. 그때의 흡착량은 약 약 68 mmol/g이며, 이는 수소가 액화 되기 직전 조건(20K, 1bar)에서의 흡착량으로, 측정되는 시료에 수소가 저장될 수 있는 (이론적)최대 수치를 보여준다. 따라서, 20K 극저온 수소 BET 측정은, 각 흡착 사이트 별 수소 흡착량을 구분해서 보여 줄 뿐만 아니라, 각 시료가 가지는 이론적 저장 최대치를 동시에 보여 줄 수 있다. 또한 측정된 수소 BET 비표면적 및 전체 기공의 볼륨(specific total pore volume) 값은 각각 4084 m^2/g, 1.99 cc/g 이었다. 즉, 단 한번의 수소 BET 측정으로 이론적 최대저장능력, 비표면적, 총 기공 부피, 각 흡착사이트별 거동 등을 모두 측정 가능하였으며, software를 사용하면 기공 크기 분포도도 손쉽게 얻을 수 있었다.

4. 결 론

비용 효율적으로 수소 BET 측정이 가능한 cryostat은 비교적 손쉽게 제작할 수 있으나 온도 및 저온 부피 측정에 따른 오차가 발생할 수 있다. 따라서, 측정 오차를 최소화시키는 온도 보정과 저온 부피 보정 방법을 실시 하면 측정 신뢰도를 높일 수 있었다. 아래는 본 연구의 요약이다.

1) 본 연구는 비용효율적으로 제작된 cryostat에 대해 소개하였다.

2) 셀과 측정되는 온도 센서의 위치 차에 따른 측정 오차를 최소화하기 위하여 다양한 기체(수소, 중수소, 질소, 아르곤, 산소, 메탄과 이산화탄소)의 포화 압력을 측정하였으며, 이을 통한 온도 보정을 실시 하였다.

3) 극저온에서의 부피 보정은 각 온도별(20K-300K) 빈 샘플 셀에 대한 흡착량을 측정하고, 실제 실험값에서 측정된 빈 셀에 대한 흡착량을 소거함으로 신뢰도 높은 실험값을 얻을 수 있었다.

4) 온도 및 저온 부피 보정이 된 cryostat은 기준 물질을 이용하여 액체 질소로 측정된 등온선과 비교하였으며, 측정된 비표면적값은 오차 범위 내에 존재하는 것을 확인 하였다.

5) Cu^{I}-MFU-4L의 20K수소 BET 측정을 실시하였으며, 다양한 물성(비표면적, 총 부피, 기공 크기, 각 흡착 사이트 별 흡착량, 이론적 최대 수소저장능력 등)에 대하여 단 한번의 측정으로 모든 데이터를 얻을 수 있음이 확인되었다.

Acknowledgement

This work was supported by Gyeongnam National University of Science and Technology Grant 2017. Special

thanks goes to Dr. M. Hirscher from Max Planck Institute for his consultant of a fundamental knowledge and all supports of a development of 20K BET cryostat in his lab.

References

1. M. A. de la Casa-Lillo, F. Lamari-Darkrim, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, J. Phys. Chem. B, **106**, 10930 (2002).
2. A. Züttel, Naturwissenschaften, **91**, 157 (2004).
3. B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim and M. Hirscher, Int. J. Hydrogen Energy, **32**, 1121 (2007).
4. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola and B. Venturelli, Catal. Today, **41**, 207 (1998).
5. T. Düren, F. Millange, G. Férey, K. S. Walton and R. Q. Snurr, J. Phys. Chem. C, **111**, 15350 (2007).
6. K. Sing, Colloids Surf. A, **187-188**, 3 (2001).
7. NIST Standard Reference Data, Thermophysical Properties of Fluid Systems, Retrieved May **15**, 2017 from http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid
8. H. Oh, KHNES, **27**, 349 (2016) (in Korean).
9. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller J. Am. Chem. Soc., **60**, 309 (1938).
10. P. Llewellyn, F. Rodriquez-Reinoso, J. Rouqerol and N. Seaton, Stud. Surf. Sci. Catal., **160**, 49 (2007).
11. D. Denysenko, M. Grzywa, J. Jelic, K. Reuter and D. Volkmer, Angew. Chem., Int. Ed., **53**, 5832 (2014).