

흑연 표면위의 *p*-크실렌과 벤젠의 흡착

張世憲 · 李淳甫* · 金潤洙 · 安雲善*

서울대학교 자연과학대학 화학과

(1976. 5. 31 접수)

Adsorption of *p*-Xylene and Benzene on Graphite

Seihun Chang, Soon Bo Lee*, Youn Soo Kim and Woon-Sun Ahn*

Department of Chemistry, Seoul National University, Seoul, Korea

(Received May 31, 1976)

요 약, 진공미량저울을 써서 Spheron 6 (흑연카아본블랙)와 Alucer M. A. (Alumina) 위에서의 벤젠과 *p*-크실렌의 흡착등온곡선을 여러 온도에서 얻었다. 이로부터 이 두 흡착질의 흡착분자단면적이 온도에 어떻게 의존하는가를 알아 보았다.

흑연표면에서 *p*-크실렌은 19°C 이하에서 촘촘하게 쌓인 편재흡착을 하고 19.2°C 이상의 높은 온도에서는 제한된 회전을 하는 편재흡착을 한다. 이것으로 미루어 보아 벤젠, 및 간단한 벤젠유도체들도 낮은 온도에서는 촘촘하게 쌓인 편재흡착을 하고 높은 온도에서는 제한된 회전을 하는 편재흡착을 일으킨다고 생각된다. 한편 Alucer M. A. 표면에서는 이들 흡착질 분자의 흡착단면적이 온도 증가에 따라 점차적으로 증가하여, 이들 흡착질 분자가 편재화되어 있지 않음을 나타내었다.

ABSTRACT. Adsorption isotherms of benzene and *p*-xylene on both of Spheron 6 (a graphitized carbon black) and Alucer (Alumina) are obtained at various temperatures using a sensitive quartz beam microbalance. From these isotherms BET plots are made to obtain the molecular areas of these adsorbates.

On the Spheron 6, the molecular area of *p*-xylene remains constant until the temperature is increased up to 19°C, increases abruptly at 19°C through 19.2°C, and then again remains constant thereafter. On the other hand, adsorbed benzene molecules give a quite temperature-independent molecular area.

The results are interpreted as the adsorbed *p*-xylene molecules and benzene molecules are localized on the adsorbents with compact packing, while it gains a hindered-rotational degree of freedom at the expense of vibrational one at the higher temperatures. This peculiar behavior of adsorption is considered as due to the interactions between benzene rings of adsorbents and graphite surface.

Molecular areas of these adsorbates on Alucer M. A. increase gradually with temperature, indicating that the adsorbed molecules are unlocalized.

*Department of Chemistry, Sung Kyun Kwan University, Seoul, Korea

서 론

흡착제의 표면적을 측정하는 데는 기체의 흡착등온곡선, 미량열계량, 또는 전자현미경사진 등이 이용되고 있다.

이중에서 기체의 흡착등온곡선을 이용하는 방법은 가장 정밀하며 특히 흡착등온곡선이 type 2의 흡착일 경우 그 신뢰도가 매우 높다. 이 방법에서는 BET 도식을 하거나 Point B로부터 단위분자용량을 찾아낸 다음 그 흡착질의 흡착단면적으로부터 흡착제의 표면적을 계산한다. 흡착질로서는 일반적으로 액체 질소온도의 질소기체가 쓰이며 그 흡착 분자단면적을 16.2\AA^2 으로 취하고 있다.

Kilselev 등에²⁻⁴의하면 카아본블랙을 약 3000°C 로 열처리하여 얻은 흑연화카아본블랙은 질소, 벤젠, 또는 *n*-헥산 등의 흡착질에 대하여 type 2의 흡착등온곡선을 나타내며, 이러한 흡착은 단순한 물리흡착이 아니라 편재흡착이라고 말하였다. 이 흑연화카아본블랙은 non-porous 하며 표면원자들은 벤젠의 6각형 고리와 비슷한 배열을 하고 있다.

Conway Pierce 는⁵⁻⁸ 벤젠과 6플루오르화벤젠이 이러한 표면에 흡착될 때의 흡착등온곡선을 비교하고, 흡착질의 벤젠고리 중심이 흑연의 탄소원자 바로 위에 오도록 흡착된다고 해석하였다. 따라서 이러한 경우에는 흡착질의 분자단면적이 분자자체의 단면적과 같지 않으며, 그보다는 이들 흡착질분자가 흑연표면상의 벤젠고리를 몇 개 차지하는가에 따라서 그 값이 결정될 것이다. 기하학적 모형에 의하면 벤젠 한 분자는 흑연표면 상의 6각형 고리 9개를 차지하므로 벤젠의 흡착분자단면적이 계산상으로 47.2\AA^2 이 된다. 또한 그는 흡착량이 단위분자용량을 넘어서면 흡착질 분자들이 정상적인 packing을 이루며 또한 자유회전을 한다고 주장하였다. 그러나 벤젠과 6플루오르화벤젠은 원형에 가까운 분자들이기 때문에 그의 실험결과만 가지고 편재흡착이나 자유회전을 확인하기에는 불충분하다.

장세헌 등⁹은 벤젠과 간단한 벤젠유도체들을

이 흡착제에다 흡착시켜서 그들의 흡착분자단면적을 비교하였다. 이 결과에 의하면 *p*-크실렌과 메시틸렌의 흡착단면적이 일치하며 *m*-크실렌과 *o*-크실렌은 이보다 약간 낮은 값들을 나타낸다.

그리하여 그들은 벤젠과 그의 간단한 유도체들이 벤젠고리를 중심으로 부분회전을 하고 있다고 생각하였다. 본 실험에서는 이러한 분자회전상태를 보다 더 구체적으로 밝혀내기 위하여 흡착단면적이 온도에 어떻게 의존하는가를 조사하였다.

실험 및 결과

본 실험에서 사용한 장치는 진공도를 10^{-5} torr 정도로 낮출 수 있는 진공계 속에 Nernst-Donau 형 석영막대 미량 저울을 설치한 것이다. 이 저울에서는 시료가 걸려있는 팔의 반대쪽 팔에 자석을 달아 놓았으며, 저울용기의 바깥쪽에 감은 solenoid에 전류를 흘림으로써 자석을 잡아당기게 하여 counter weight의 구실을 하게 하였다. 순수한 질소기체를 써서 부력을 이용하여 측정된 감도는 $8.17\text{ }\mu\text{g/mV}$ 이었다. 계의 압력은 압력트랜스듀우서를 영점지시기로 써서 기압력계를 사용하여 측정하였다. 이들 전체 장치에 대해서는 이미 장세헌 등⁹에 의하여 자세히 보고된 바 있다.

흡착제로서는 카아본블랙을 2700°C 에서 열처리한 흑연화카아본블랙, Spheron 6(Cabot Co. 제품, N_2 BET 면적 $89.4\text{ m}^2/\text{g}$)과 Alucer M. A. (W. C., and Daniels Inc. 제 Alumina로서 N_2 BET 면적 $104\text{ m}^2/\text{g}$)을 사용하였다. 흡착제의 양은 0.1 g 정도를 취했으며, 사용 전에 고진공속에서 약 300°C 로 24시간 가열하여 탈착시켰다.

흡착질로서는 Matheson Coleman and Bell 제품인 spectroquality 99+ mole%의 *p*-크실렌을 사용하였으며, 사용 직전에 4xMolecular Sieve (Lind Co.)로 탈수시켰다.

이와 같이 처리한 흑연화카아본블랙에 대한 *p*-크실렌의 흡착등온곡선을 15°C 부터 30°C 사이의 여러 온도에서 얻고 BET 도식로부터 흡착분자단면적을 계산하였다. 이들 흡착등온곡선을

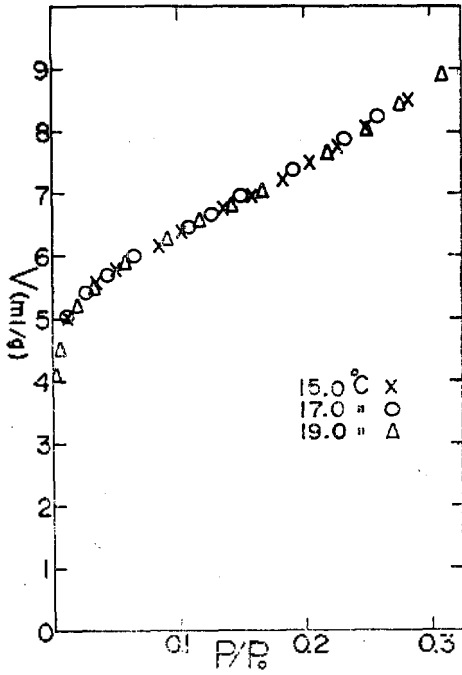


Fig. 1. Adsorption isotherms of *p*-xylene on Spheron 6.

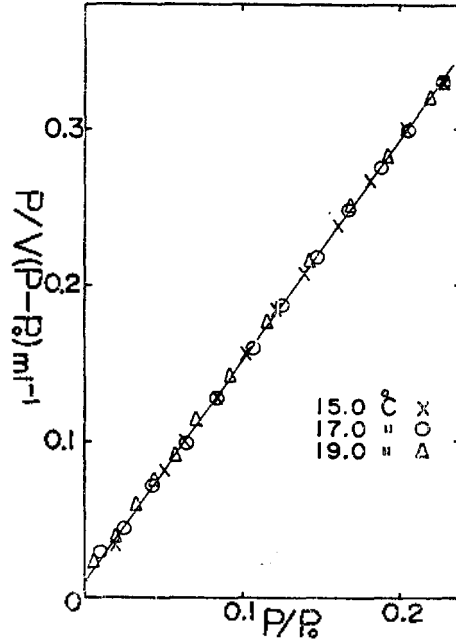


Fig. 3. BET plots of *p*-xylene on Spheron 6.

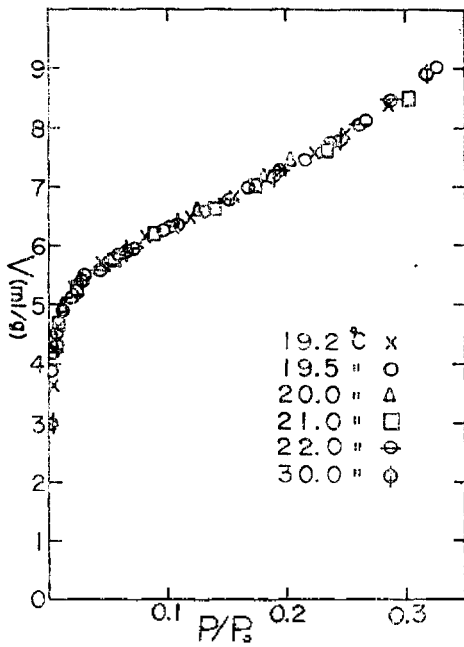


Fig. 2. Adsorption isotherms of *p*-xylene on Spheron 6.

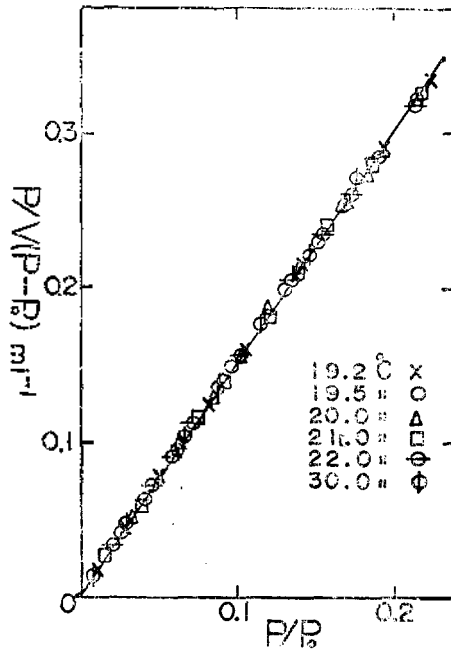


Fig. 4. BET plots of *p*-xylene on Spheron 6.

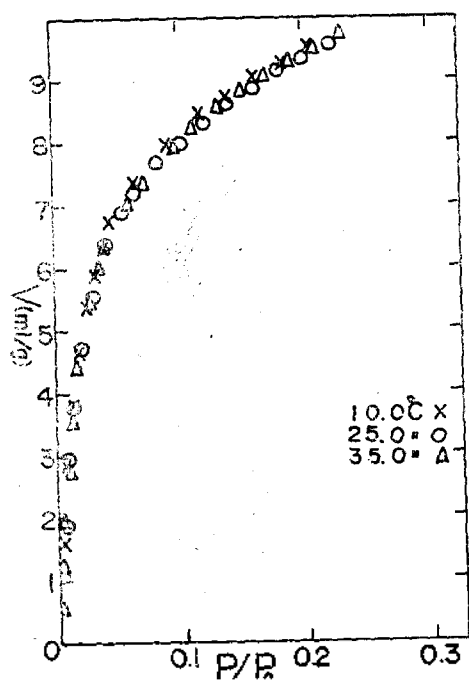


Fig. 5. Adsorption isotherms of benzene on Spheron 6.

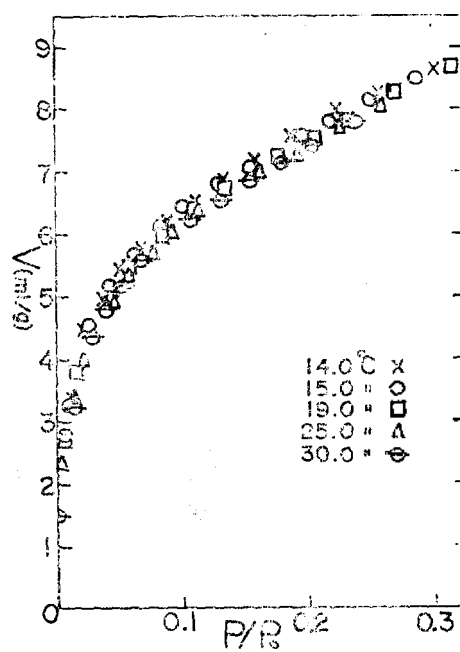


Fig. 7. Adsorption isotherms of *p*-xylene on Alucer M. A.

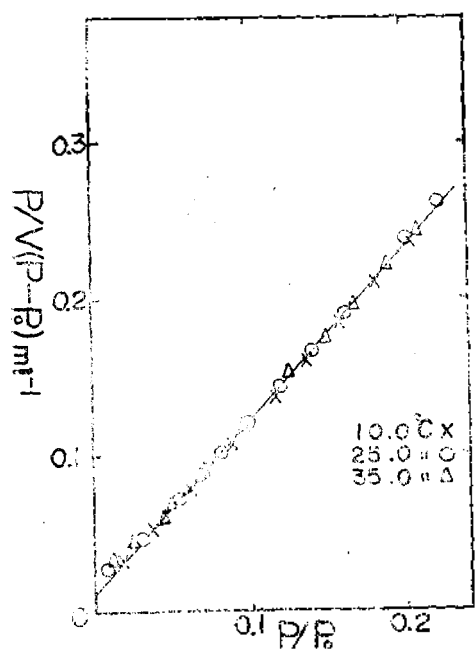


Fig. 6. BET plots of benzene on Spheron 6.

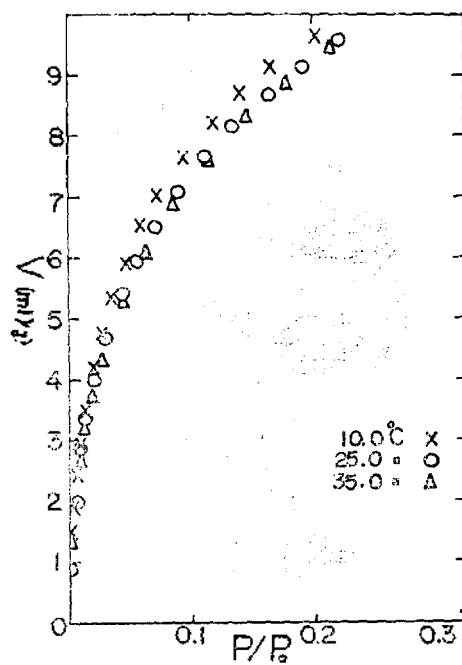


Fig. 8. Adsorption isotherms of benzene on Alucer M. A.

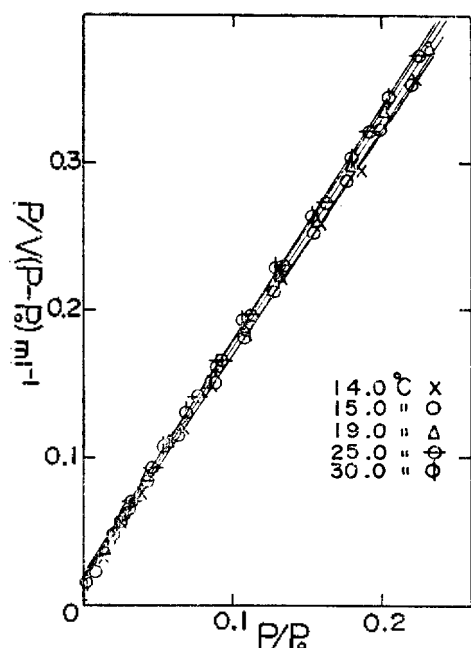


Fig. 9. BET plots of *p*-xylene on Alucer M. A.

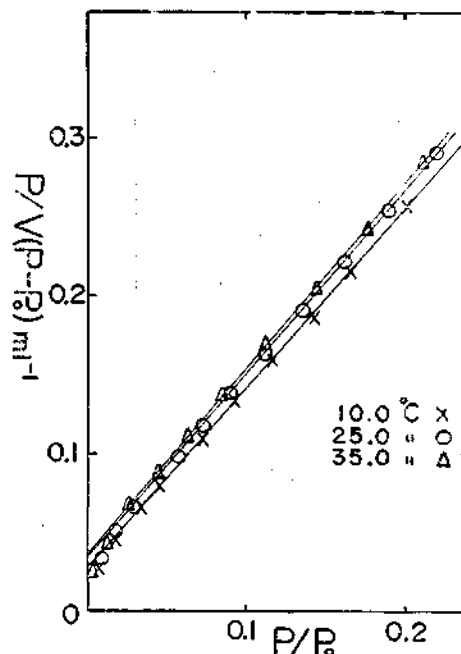


Fig. 10. BET plots of benzene on Alucer M. A.

Table 1 Characteristics of *p*-xylene on Spheron 6.

<i>t</i> (°C)	<i>P</i> ₀ (mmHg)	<i>P</i> _∞ (mmHg)	σ (Å ²) obsvd.	σ (Å ²) calcd.	ΔH_{st} (Kcal mole ⁻¹)	ΔH_{vap} (Kcal mole ⁻¹)
15.0	4.871	0.341	54.9	54.6	11.07	10.13
17.0	5.508	0.388	54.7	54.6		
19.0	6.217	0.440	54.9	54.6		
19.2	6.292	0.329	57.3	58.3		
19.5	6.406	0.355	57.2	58.3	11.05	
20.0	6.601	0.370	56.8	58.3		
21.0	7.005	0.385	57.6	58.3		
22.0	7.429	0.409	57.2	58.3		
30.0	11.71	0.675	57.5	58.3		

Fig. 1, 2에 실었으며, 해당하는 BET 도시는 Fig. 3, 4이다. 또한 15°C, 25°C, 35°C에서 흑연화카아본블랙에 벤젠을 흡착시켰을 때 얻어진 흡착등온곡선과 BET 도시는 Fig. 5 및 6과 같다. 한편 Alucer M. A. 를 흡착제로 택하여

같은 온도범위에서 *p*-크실렌과 벤젠을 흡착시켰을 때 얻어진 흡착등온곡선과 BET 도시는 Fig. 7, 8, 9 및 10과 같다. 이들 BET 도시부터 분자단면적을 계산하여 Table 1, 2 및 3에 실었다. Table 1에서 *P*_∞은 단분자층흡착을 이루는

Table 2. Characteristics of *p*-xylene on Alucer M. A.

t (°C)	P_0 (mmHg)	P_m (mmHg)	(Å ²) obsvd.	ΔH_{st} (Kcal mole ⁻¹)
14.0	4,576	0.450	60.3	10.56
15.0	4,871	0.479	60.8	
19.0	6,217	0.620	61.2	
25.0	8,840	0.889	61.8	
30.0	11.71	1.194	62.5	

Table 3. Characteristics of benzene on Spheron 6 and Alucer M. A.

t (°C)	10.0	25.0	35.0	
P_0 (mmHg)	45.45	95.18	148.3	
σ obsvd.	Spheron 6	41.1	41.4	41.3
	Alucer	45.9	47.0	47.6

증기압력이며 σ_{cal} 는 흡착질이 30°각도의 hindered rotation 을 한다는 가정하에서 계산한 분자 단면적이고, steric heat of adsorption ΔH_{st} 는 평형압력-온도 도서로부터 구한 값이다. ΔH_{vap} 는 증발열이다.

논 의

벤젠이나 그의 간단한 유도체가 흑연표면에 흡착될 때는 벤젠고리가 흑연표면에 편재흡착된다는 것이 지금까지 많이 보고 되었으며, 또한 장세현 등⁹에 의하면 이들 흡착된 분자는 벤젠고리의 중심을 통과하고 벤젠고리에 수직한 축에 따라서 제한된 회전을 하고 있다. 이러한 회전운동의 에너지가 kT 의 order 를 갖는다면 회전운동의 자유도가 온도의 영향을 받을 것이며 따라서 *p*-크실렌과 같은 흡착질의 경우에는 그 흡착분자단면적이 어느 한 온도에서 불연속적인 변화를 나타낼 것으로 짐작된다. 예상한 대로 *p*-크실렌의 흡착분자단면적은 Table 1에서 보는 바와 같이 19°C 까지 온도에 무관하게 일정하며, 19°C와 19.2°C 사이에서 불연속적으로 증가하고 그 후에는 다시 온도에 무관하게 일정

Table 4. Calculated values of molecular area.

	Free rotation	Close packing	Hindered rotation
Benzene	41.9	41.9	41.9
<i>p</i> -xylene	74.3	54.6	58.3

하다는 실험결과를 얻었다.

이 실험사실을 정량적으로 해석하기 위하여 Van der Waals 원자반경을 이용해서 *p*-크실렌의 분자단면적을 계산하고 이들이 촘촘하게 쌓였을 때의 흡착분자단면적과 30도 각으로 제한된 회전을 할때 휩쓰는 면적을 계산하여 Table 4에 실었다. 이와같이 계산한 흡착분자단면적과 실험적으로 구한 흡착분자단면적을 비교하여 보면, *p*-크실렌의 경우 19°C 이하에서는 촘촘하게 쌓인 편재흡착을 일으키고 19.2°C 이상에서는 30도 각의 제한된 회전을 하는 편재흡착이라고 결론지을 수 있다.

벤젠의 경우에는 C₆축에 따라서 회전을 하더라도 휩쓰는 면적이 달라지지 않는다. 따라서 본 실험결과만 가지고는 벤젠의 회전자유도가 몇 도에서 생기는지 짐작할 수 없다. 그러나 *p*-크실렌의 경우에서와 같이 벤젠도 낮은 온도에서는 회전운동을 하지 못하지만 높은 온도에서는 회전운동을 하리라고 예측할 수는 있다.

벤젠과 *p*-크실렌의 흡착성질을 Alucer M. A. 를 가지고 조사하여 보았다. 이 경우에는 이들의 흡착분자단면적이 Spheron 6에서와 같은 값을 주지 않지만 두 흡착질의 흡착분자단면적비는 실험오차내에서 일치하고 있다. 그리고 흡착분자단면적들이 온도에 따라서 서서히 증가하고 있다. 이것은 흡착질이 표면에서 편재화 되지 않고 있음을 나타내는 것이다. 결국 흑연화카이본블랙표면에서의 벤젠과 그의 간단한 유도체들이 나타내는 흡착성질은 흑연표면의 고유한 6각형고리구조 때문이라고 말할 수 있다.

REFERENCES

1. S. J. Gregg and K. S. W. Sing "Adsorption, Surface Area and Porosity" Academic Press, 1969.

2. A. A. Isirikyan and A. V. Kiselev, *J. Phys. Chem.*, **65**, 601 (1961).
3. A. A. Isirikyan and A. V. Kiselev, *ibid.*, **66**, 205 (1962).
4. A. A. Isirikyan and A. V. Kiselev, *ibid.*, **66**, 210 (1962).
5. R. Nelson Smith, Conway Pierce and Herman Cordes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 5595(1950).
6. Conway Pierce and Bland Ewing, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2562(1964).
7. Conway Pierce and Bland Ewing, *ibid.*, **71**, 3408 (1967).
8. Conway Pierce, *ibid.*, **73**, 813(1969).
9. Y. Kim, Y. Ahn, H. Pak and S. Chang. *J. Korean Chem. Soc.*, **18**, 79 (1974).
10. A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964).
11. L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond" Cornell University Press, 1960.