

흡연과 알루미늄 표면 위의 *o*-크실렌의 물리흡착

金瑤中·張世憲

(1978. 8. 25 접수)

Adsorption of *o*-Xylene on Graphite and Aluce.

Nakjoong Kim and Seihun Chang

Department of Chemistry, College of Natural Sciences,
Seoul National University, Seoul, Korea

(Received Aug. 25, 1978)

요 약. 진공미량저울을 사용하여 Spheron 6 위의 *o*-크실렌의 여러 온도에서의 흡착등온곡선을 얻고 이들로 부터 BET 방법을 써서 흡착분자 단면적을 구하였다. 이 단면적의 값은 -15°C 까지는 변화가 없었고 -15°C 와 -14°C 사이에서 갑자기 변하여 -14°C 이상의 온도에서는 다시 일정한 값을 유지하였다.

이 결과는 -15°C 보다 낮은 온도에서는 촘촘히 쌓인 편재흡착이 일어나고 -14°C 이상의 온도에서는 벤젠고리를 중심으로 한 하나의 회전자유도를 얻는 것으로 생각된다.

ABSTRACT. Adsorption isotherms of *o*-xylene on Spheron 6, a graphitized carbon black, are obtained at various temperatures using a quartz beam microbalance. BET plots are made to estimate the molecular area of *o*-xylene from these isotherms.

On Spheron 6, the molecular area of *o*-xylene (m. p. -25°C) remains constant until the temperature is increased up to -15°C , but increases abruptly between -15°C and -14°C , and then again remains constant thereafter.

These results are interpreted as implying that the adsorbed *o*-xylene molecules are flatly localized on Spheron 6 with compact packing below -15°C while they gain a rotational degree of freedom around the benzene ring at the higher temperature.

서 론

흡연 위의 방향족 탄화수소 증기의 물리흡착은 일반적으로 Type II의 흡착등온곡선을 보여 준다. BET(N_2) 표면적을 알고 있는 흡연 표면을 써서 방향족 탄화수소의 흡착분자 단면적을 BET법으로 측정하면 다른 흡착제 표면을 사용해서 얻은 값과 상당히 다른 값을 준다. 이 편차가 나타내는 것은 방향족 탄화수소의 흡연

위의 물리흡착이 특별한 성질을 가졌기 때문이라 생각되며 이에 대한 흡착 구조의 연구가 많이 이루어졌다.

Kiselev 등은^{1~3} 흡연화 카아본블랙 표면에 질소, 벤젠, *n*-헥산을 흡착시킬 때 편재흡착이 일어난다고 보고하였다.

Conway Pierce는^{4~7} 벤젠이 카아본블랙 표면에 납작하게 흡착된다고 발표하였다. 이 때 단분자 부피 V_m 이 온도에 무관하게 일정한 값이 되

는 실험결과를 얻었다. 그리고 V_m 점을 지나면 흡착질 분자들이 이미 흡착된 분자들 사이의 빈 부분에 들어가 normal packing이 이루어지며 normal packing의 상태에서는 분자들이 자유롭게 회전한다고 발표하였다. 그러나 벤젠과 헥사플루오로벤젠은 거의 원형에 가깝기 때문에 자유회전을 확인하기에는 충분하지 못하다.

김윤수 등은⁸ 벤젠 및 벤젠 유도체인 톨루엔 크실렌, 메시틸렌을 흑연화 카아본블랙에 흡착시켜 본 결과 이들이 흑연화 카아본블랙 표면에 벤젠 고리의 면이 평행하게 흡착되며 흡착된 상태에서 자유롭게 회전하지 못하고 제한된 회전을 하고 있다고 보고하였다.

이순보 등은⁹ 이러한 분자 회전 상태를 확인하기 위하여 μ -크실렌의 흡착 단면적에 대한 온도의 의존도를 알아본 결과 μ -크실렌의 융점보다 약간 높은 온도에서 분자 단면적의 불연속적인 증가를 관찰하였고 계산된 흡착단면적과 비교하여 19°C 이하에서는 compact하게 packing된 편재흡착을 일으키고 19.2°C 이상에서는 좌우 30°의 제한된 회전을 하는 편재흡착을 한다고 보고하였다.

본 실험에서는 이와 같은 흡착이 벤젠 유도체의 일반적 성질인가를 알아보기 위하여 흑연화 카아본 블랙과 Alucer에 대한 α -크실렌의 흡착 단면적이 온도에 어떻게 의존하는가를 조사하였다.

실험

본 실험에서는 Nernst-Donau 형의 석영 막대 미량저울을 사용하였다¹⁰. 이들 전체 장치에 대해서는 김윤수 등⁸에 의하여 자세히 보고된 바 있으며 저울의 calibration은 아르곤 기체에 대한 부력을 이용하여 구하였다. 이 때의 감도는 5.10 $\mu\text{g}/\text{mV}$ 이었다.

흡착제로는 카아본블랙을 2700°C에서 열처리한 Spheron 6 (Cabot Co. 제품 N_2 BET 면적 89.4 m^2/g)과 Alucer M. A. (W. C., and Daniels Inc. 제품의 γ -alumina, N_2 BET 면적 104 m^2/g)을 사용하였으며 실험전에 10^{-5} torr 하에서 약 300°C로 24시간 가열하여 탈착시켰다.

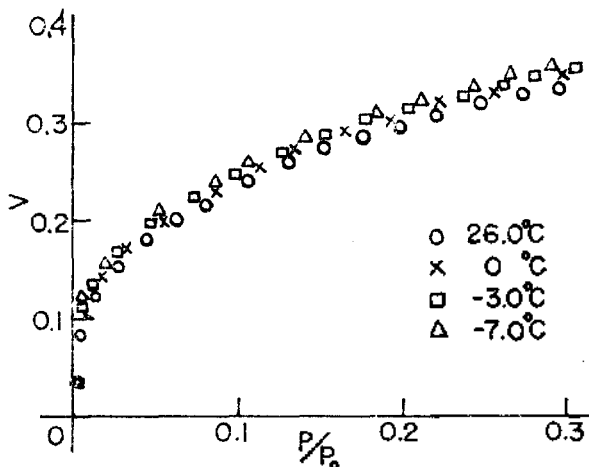


Fig. 2. Adsorption isotherms on Spheron 6.

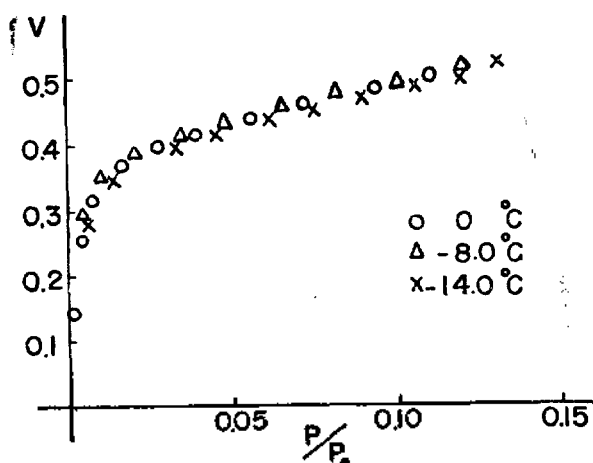


Fig. 1. Adsorption isotherms on Spheron 6.

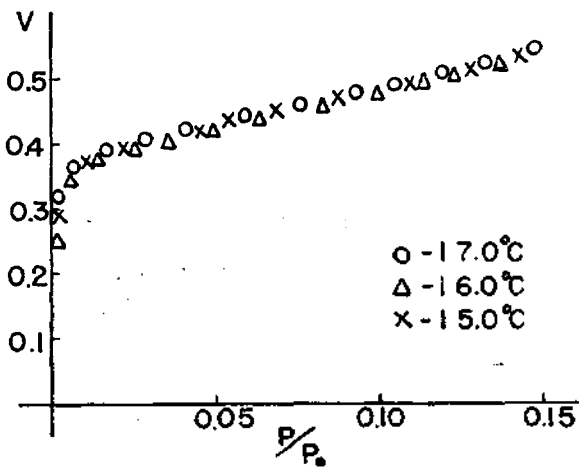


Fig. 3. Adsorption isotherms on Alucer M. A.

흡착질로는 *o*-크실렌 (Matheson Coleman and Bell 제품, spectroquality 99+mole%)을 사용하였으며 4X molecular sieve (Lind Co.)로 탈수시켰다.

이와 같이 처리한 흑연화 카아본블랙과 Alucer M. A. 에 대한 *o*-크실렌의 흡착 등온곡선을 -22 와 26°C 사이의 여러 온도에서 얻어 Fig. 1~4에 실었다. 이들 흡착 등온곡선에 대한 BET 도식로부터 흡착분자 단면적을 계산하였으며 해당하는 BET 도식은 Fig. 5~8과 같다.

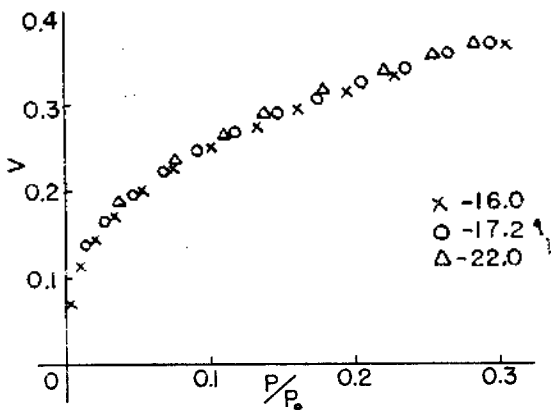


Fig. 4. Adsorption isotherms on Alucer M. A.

결과 및 토의

흑연화 카아본블랙과 Alucer에 대한 *o*-크실렌의 흡착 등온곡선과 BET 도식로부터 흡착 분자 단면적을 계산하여 Table 1, 2에 실었다, 여기에서 P_0 는 흡착 온도에서 *o*-크실렌의 포화 증기압, V_m 은 단분자층부피, σ 는 분자 단면적을

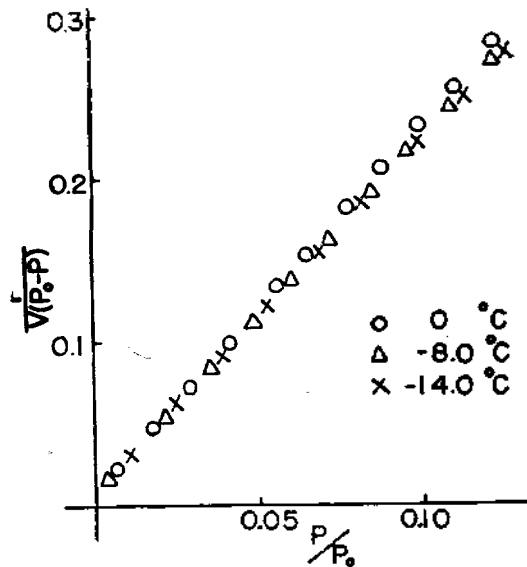


Fig. 6. BET plot of *o*-xylene on Spheron 6.

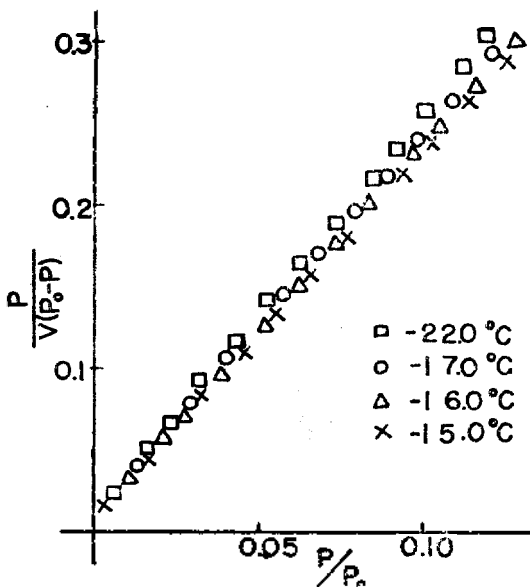


Fig. 5. BET plot of *o*-xylene on Spheron 6.

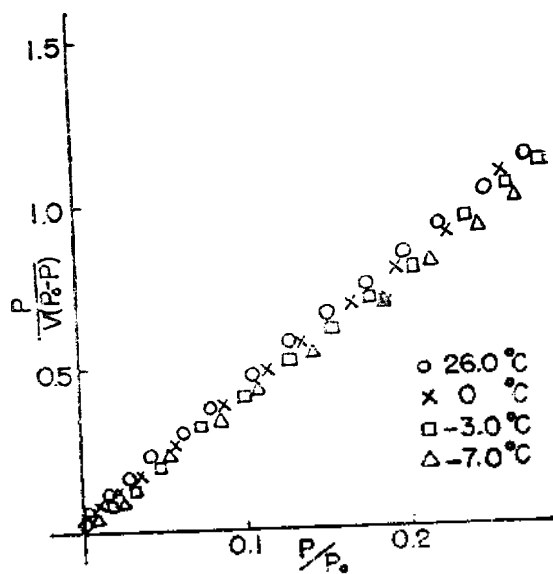


Fig. 7. BET plot of *o*-xylene on Alucer M. A.

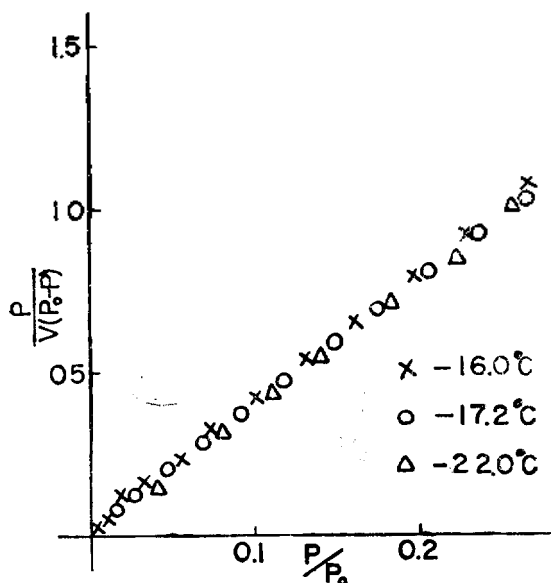


Fig. 8. BET plot of *o*-xylene on Alucer M. A.

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

<i>t</i> (°C)	<i>P</i> ₀ (mmHg)	<i>V</i> _s (ml/gm)	<i>σ</i> (Å ²)	<i>ΔH</i> _s (kcal/mole)
26.6	7.285	5.20	64.0	10.6
0.0	1.318	5.22	63.8	10.4
-3.0	1.064	5.25	63.4	10.5
-8.00	0.737	5.14	64.7	10.4
-14.0	0.465	5.21	63.9	
-15.0	0.430	5.35	61.2	
-16.0	0.398	5.32	61.8	10.5
-17.0	0.367	5.31	61.9	10.5
-2.20	0.244	5.27	63.0	10.4

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

<i>t</i> (°C)	<i>P</i> ₀ (mmHg)	<i>V</i> _s (ml/gm)	(Å ²)
26.0	7.033	5.32	72.7
0.0	1.318	5.53	70.0
-3.0	1.064	5.64	68.6
-7.0	0.794	5.76	67.2
-16.0	0.398	5.95	65.0
-17.2	0.361	6.04	64.1
-22.0	0.244	5.89	65.7

나타내며 isosteric heat of adsorption ΔH_{is} 는 평형 압력-온도 도식로부터 구하였다.

벤젠이나 간단한 벤젠 유도체들이 흑연 표면에 흡착될 때 벤젠 고리가 흑연 표면에 평행하게 흡착되며 이 때 벤젠 고리의 중심이 흑연의 탄소 원자 바로 위에 오도록 흡착된다고 보고되어 왔다. 김윤수 등에 의하면 흡착된 간단한 벤젠 유도체들은 벤젠 고리의 C₆ 축을 따라 제한된 회전을 한다고 보고하였다.

이순보 등은 *p*-크실렌이 흑연화 카아본블랙에 흡착될 때 낮은 온도에서는 촘촘히 쌓인 편재 흡착을 일으키며 192.2°C 이상에서는 30°의 제한된 회전을 한다고 보고하였다.

이렇게 회전운동의 자유도가 온도의 영향을 받는다면 *o*-크실렌의 경우에도 비슷한 결과가 나오리라 예상되며 실험 결과 Table 1에서 보는 바와 같이 *o*-크실렌의 용점인 -25°C 보다 약간 높은 온도인 -14~-15°에서 분자 단면적의 불연속적인 증가를 보여주었다. 그러나, 단분자층이 형성되었을 때의 isosteric heat에는 차이를 보여 주지 않았다.

이것을 설명하기 위하여 공유 반지름과 판테르 바알스 반지름¹¹으로부터 *o*-크실렌의 2차원적 분자 모양을 Fig. 9A와 같이 가정하고 이 *o*-크실렌의 벤젠고리의 중심이 Fig. 9B와 같이 흑연의 탄소원자 바로 위에 있으면서 close packing할 때와 벤젠 고리의 중심을 축으로 좌우 30°의 제한된 회전을 할 때와 자유 회전을 할 수 있을 때의 계산된 분자 단면적을 Table 3에 실었다. Table 1에서의 분자단면적의 측정치와 Table 3의 계산치를 비교하여 보면 -15°C 이하에서는 close packing에 가깝고 -14°C 이상에서는 hindered rotation에 가까움을 알 수 있다. 이때 측정치가 계산치보다 약간 크게 나온 것은 흑연화 카아본블랙의 불균일성 때문이라 볼 수 있다.

Table 3. Calculated value of molecular area.

	Close packing	Hindered rotation	Free rotation
Molecular area	58.2(Å ²)	62.9(Å ²)	83.8(Å ²)

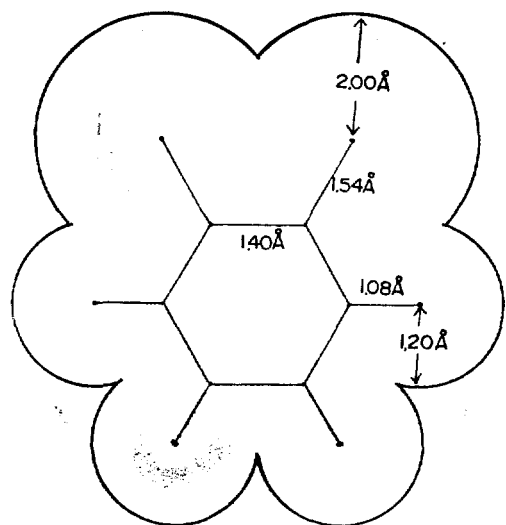


Fig. 9A. Structure of *o*-xylene (based on atomic radii of Pauling).

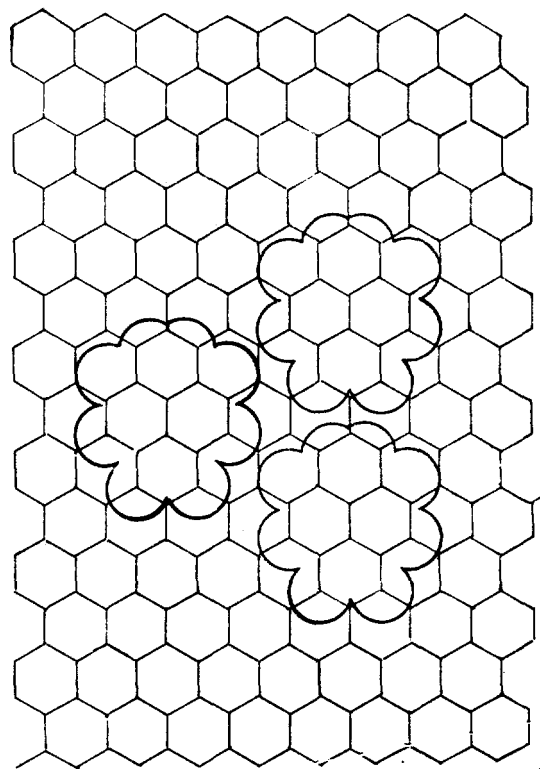


Fig. 9B. Packing arrangement of *o*-xylene on graphite.

즉, 흑연화 카아본블랙의 비표면적은 질소를 이용하여 결정한 값이므로 흑연화 카아본블랙에 질소 같은 작은 분자는 들어갈 수 있으나 *o*-크실렌과 같이 큰 분자는 들어갈 수 없는 틈 같은 결점들이 있다면 여기에 흡착될 수 있는 질소 분자의 비 표면적 값에 포함되나 이보다 큰 분자인 *o*-크실렌은 여기에 흡착될 수 없기 때문이다. 이렇게 볼 때 *o*-크실렌은 -15°C 이하에서는 흑연화 카아본블랙 표면에 close packing을 할 수 있고 -14°C 이상에서는 packing pattern이 달라져 분자 단면적이 증가한다고 말할 수 있다.

Alucer M. A. 에 대한 *o*-크실렌의 흡착 성질을 보면 크실렌의 흡착 단면적 값이 Table 2에서 보듯이 흡착 온도가 높아짐에 따라 연속적으로 증가함을 보여 주며 같은 흡착 온도에서의 흑연화 카아본블랙에 대한 흡착 단면적의 값보다 큰 값을 나타낸다. 이것은 흡착질이 Alucer M. A. 의 표면에 편재화되지 않고 있음을 나타낸다.

결국 흑연화 카아본블랙에 대한 *o*-크실렌의 분자 단면적이 온도가 증가함에 따라 불연속적으로 증가하는 것은 흑연 표면의 고유한 6각형 고리 구조 때문이라 생각된다. *o*-크실렌의 벤젠 고리의 중심이 흑연 표면의 탄소 원자 위에 오도록 흡착된다고 가정하면 낮은 온도에서 C_6 축을 중심으로 한 제한된 회전을 할 가능성을 충분히 이해할 수 있다. -15°C 이하에서는 이 회전의 에너지 장벽을 넘을 수 없고 따라서 편재 흡착이 일어난다고 생각된다.

REFERENCES

1. A. A. Isirikyan and A. V. Kiselev, *J. Phys. Chem.*, **65**, 601 (1961).
2. *ibid.*, **66**, 205 (1962).
3. *ibid.*, **66**, 201 (1962).
4. R. Nelson Smith, Conway Pierce and Horman Condes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 5595 (1950).
5. Conway Pierce and Bland Ewing, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2562 (1964).
6. *ibid.*, **71**, 3408 (1967).
7. Conway Pierce, *ibid.*, **73**, 813 (1969).
8. Y. Kim, Y. Ann, H. Park and S. Chang, *J.*

- Korean Chem. Soc.*, 18, 79 (1974).
9. S. Chang, S. B. Lee, Y. S. Kim and W. Ahn,
J. Korean Chem. Soc., 20, 351 (1976).
10. S. P. Wolsky and E. J. Edanuk "Ultra Micro
Weight Determination in Controlled Environment",
Interscience Publishers, 1968.
11. L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond",
Cornell University Press., 1960.