

## 흡착량의 비포화현상: 흡착등온식을 통한 고찰

김철호

호남대학교 전기전자공학부, 광주, 506-090

## On the unsaturation adsorption phenomena : consideration through the adsorption isotherm

Cheol Ho Kim

*Faculty of Electrical and Electronic Engineering, Honam University, Kwangju 506-090, Korea*

요 약 다분자흡착층에서의 흡착이론을 고려한다. 사용된 다분자흡착층 모형이 매우 간단한 것임에도 불구하고, 이로부터 유도된 흡착등온식은 실리카겔 기관상의  $\text{Br}_2$  기체의 흡착과 같은 비포화흡착현상을 정성적으로 잘 설명하고 있다.

Abstract Theory of the adsorption by a monolayer is extended to the multiple adsorption layers. Though the model used is extremely simple, the adsorption isotherm thus obtained describes well qualitatively the nature of unsaturation adsorptions such as  $\text{Br}_2$  adsorption by the silica gel.

### 1. 서 론

Langmuir는 텅스텐/필라멘트 표면상에서의 수소원자의 흡착(adsorption)을 설명하기 위하여 Langmuir흡착등온식(adsorption isotherm)이라는 단분자흡착층(monolayer) 흡착이론을 제안하였다[1]. Langmuir이후, 여러 상황에서 다양한 모습으로 나타나는 흡착

현상들을 설명하기 위해 실험 혹은 이론에 기초한 많은 흡착등온선이 보고 되어져 오고 있다[2,3]. 고체표면에 흡착되는 기체입자의 흡착량을 실험측정하는 방법으로는 직접법과 간접법을 들 수 있다. 흡착한 기체의 용적을 관측하는 용량법(volumetric method)과 흡착에 의한 고체중량 증가를 관측하는 중량법(gravimetric method)이 직접법에 속한다.

간접법이란, 흡착시 일어나는 고체표면의 물리, 화학적 상태변화를 관측하는 방법이다. 예를들어 고체표면에서의 열변환능, 열전자방사능의 측정에 의한 방법 혹은 표면으로부터의 반사광선이 흡착막 때문에 성질이 바뀌는 것을 이용하는 광학적 방법등이 간접법에 속한다.

흡착등온식은 흡착 그 자체뿐 만아니라, 고체표면상에서의 입자들의 동적거동(dynamic behavior) 내지는 표면의 구조등에 관한 정보까지도 담고 있다.

최근 첨단재료과학에서 표면물성의 중요성이 강조되면서, 흡착이론 및 흡착등온선에 대한 많은 논의가 전개되고 있다. 표면흡착현상과 관련하여 현재, 고체표면에서의 기체입자의 탄성/비탄성산란[4,5], 흡착[6-8], 탈착(desorption)[9], 표면확산(surface diffusion)[10], 결정성장등에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

Langmuir이론에서는 기체의 압력을 아무리 높여도 흡착량이 일정치(한계치)를 넘어가는 일은 없다. 그러나 실제 현상중에는, 실리카겔 기관상의  $Br_2$  기체의 흡착현상에서와 같이, 흡착포화가 일어나지 않고서 기체의 압력(혹은 농도)이 포화치에 접근하면 흡착량이 급격히 증가해가는 경우가 있다[11]. 이는 흡착이, 단분자층에 국한되는 것이 아니라, 다수의 흡착층 즉 다분자흡착층(multilayer)에 걸쳐서 일어나기 때문인 것으로 알려져 있다[12].

본 논문의 목적은, 이와 같은 흡착량의 비포화현상(unsaturation phenomena)이 다분자흡착층의 존재로 인한 것임을 이론적으로 설명하는 데에 있다. 이를 위하여 간단한 다분자흡착층 모형이 도입되고, 이 모형에서의 흡착등온식이 유도 그리고 분석된다. 계산과정은 통계열역학적 방법이 이용된다.

## 2. 모 형

모형으로서, 고체상(solid phase)과 기체상(gas phase)의 경계(interface)에는 다수의 단분자흡착층이 쌓여 다분자흡착층을 형성하고 있다고 본다. 기체상은 온도  $T$ 의 이상기체로 이루어져 있으며 경계와 열평형상태에 있다. 고체상에 가까운 흡착층으로부터 차례로 번호 1, 2, 3, ...을 붙이고,  $i$ 흡착층의 흡착분자수를  $N_i$ 로 표시한다( $i = 1, 2, 3, \dots$ ).  $i$ 흡착층에서의 흡착은 ( $i-1$ )흡착층에 흡착된 흡착분자 바로 위에서만 일어날 수 있다고 가정하면,  $N_{i-1}$ 은  $i$ 흡착층의 흡착자리수의 의미로도 쓰여진다. 단,  $N_0$ 는 1흡착층의 흡착자리수이다. 따라서

$$N_0 > N_1 > N_2 \dots > 0 \quad (1)$$

이 성립된다. 흡착자리당의 점유수(occupation number)는 1 혹은 0에 한정된다.  $i$ 흡착층 흡착분자의 흡착열을  $e$ 로 나타내기로 한다. 그러면 분자의 기체상태에서의 에너지를 0으로 잡을 경우 흡착층에 흡착되었을때의 에너지는  $-e$ 가 된다.

## 3. 분배 함수

$i$ 흡착층의 에너지는

$$E_i = (i\text{층 흡착분자수}) \times (\text{흡착분자 1개당 에너지}) = -N_i e \quad (2)$$

이다. 흡착분자간의 상호작용을 무시하면, 흡착자리상에서의 흡착분자들의 무질서한 배치를 기대할 수 있다. 따라서  $i$ 흡착층에서의 흡착분자의 배열에 따른 가능한 상태수는

$$G_i = N_{i-1}! / N_i!(N_{i-1} - N_i) \quad (3)$$

로 된다. 여기서 계산의 편의를 위하여 표면을 1차원 공간으로 간주하였다.

경계상의 총에너지는

$$E = \sum_{i=1,2,\dots} E_i \quad (4)$$

로 되고, 총상태수는

$$G(E) = \prod_{i=1,2,\dots} G_i \quad (5)$$

로 된다. 이로부터 경계상의 대정준분배함수 (partition function)는

$$Z(T) = \sum_{N_1=0}^{N_0} \sum_{N_2=0}^{N_1} \sum_{N_3=0}^{N_2} \dots G(E) e^{-E/k_B T} e^{\mu_1(N_1+N_2+\dots)/k_B T} \quad (6)$$

가 된다. 여기서  $k_B$ 는 Boltzmann 상수,  $\mu_b$ 는 경계상의 퍼텐셜에너지이다. 경계상에서, 1흡착층에서  $j$ 흡착층까지의 부분 분배함수는

$$Z_{1\sim j}(T) = \sum_{N_1=0}^{N_0} \sum_{N_2=0}^{N_1} \dots \sum_{N_j=0}^{N_{j-1}} \{N_0! / (N_0 - N_1)!(N_1 - N_2)! \dots (N_{j-1} - N_j)! N_j!\} \times e^{(N_1+N_2+\dots+N_j)\mu/k_B T} e^{\mu_1(N_1+N_2+\dots+N_j)/k_B T} \quad (7)$$

와 같이 쓸 수 있다. 이 식을 계산하면, 예를 들어 1흡착층까지는

$$Z_1(T) = \{1 + e^{(e+\mu_1)/k_B T}\}^{N_0} \quad (8)$$

로 되고, 2흡착층까지는

$$Z_{1\sim 2}(T) = \{1 + e^{(e+\mu_1)/k_B T} + e^{(2e+2\mu_1)/k_B T}\}^{N_0} \quad (9)$$

로 된다. 이로부터 임의의  $j$ 흡착층까지의 분배

함수  $Z_{1\sim j}(T)$ 의 계산치는

$$Z_{1\sim j}(T) = \{1 + e^{(e+\mu_1)/k_B T} + e^{(2e+2\mu_1)/k_B T} + e^{(3e+3\mu_1)/k_B T} + \dots + e^{(je+j\mu_1)/k_B T}\}^{N_0} \quad (10)$$

로 됨을 알 수 있다.

#### 4. 흡착등온식

식 (6)-(10)으로부터, 경계상인 다분자흡착층에 흡착된 평균흡착분자수 즉 평균흡착량  $A_{av}$ 는

$$\begin{aligned} A_{av} &= \langle N_1 + N_2 + N_3 + \dots \rangle \\ &= k_B T \{ / \mu_b \} \ln Z(T) \\ &= N_0 \{ (e^{(e+\mu_1)/k_B T} + 2e^{(2e+2\mu_1)/k_B T} + 3e^{(3e+3\mu_1)/k_B T} + \dots) / (1 + e^{(e+\mu_1)/k_B T} + e^{(2e+2\mu_1)/k_B T} + e^{(3e+3\mu_1)/k_B T} + \dots) \} \quad (11) \end{aligned}$$

로 된다. 경계상과 기체상은 열평형상태에 있으므로, 경계상의 화학퍼텐셜  $\mu_b$ 는 다음식으로 주어지는 기체상의 화학퍼텐셜  $\mu$ 와 동등하다[ 13 ]:

$$e^{\mu_1/k_B T} = Pf(T), \text{ 단} \quad (12)$$

$$f(T) = (h^2 / 2\pi m k_B T)^{3/2} / k_B T \quad (13)$$

이 식에서  $P$ 는 압력(경계상의 압력 즉 경계상과 접하는 기체상의 압력),  $h$ 는 Planck 상수,  $m$ 은 기체분자의 질량이다.

식 (11)-(13)에 의해, 평균흡착량  $A_{av}$ 는  $P$ 의 함수로서

$$A_{av} = N_0 \{ (Pf(T)e^{e/k_B T} + 2P^2f(T)^2e^{2e/k_B T} + \dots) \}$$

$$\{ (1 + Pf(T)e^{e/kT} + P^2f(T)^2e^{2e/kT} + \dots) \} \quad (14)$$

와 같이 나타내어진다. 이 식은 무한급수 계산을 통하여

$$A_{av} = N_0 \{ Pf(T)e^{e/kT} / (1 - Pf(T)e^{e/kT}) \} \quad (15)$$

로 된다. 식 (15)의 수렴범위는

$$P < e^{-e/kT} / f(T) \quad (16)$$

이다.

5. 결론 및 논의

식(15)는 도입 다분자흡착층 모형에 있어서의 흡착등온식으로, 각 온도에서의 압력변화에 따른 흡착량의 변화를 나타내고 있다. Fig. 1은 식(15)를 그린 것으로 압력의 범위를 영에서 임계압력까지 잡았을 경우의 것이다. Fig. 1은 압력증가에 따른 흡착량의 증가속도가 점점 증가해 가는 모습을 보여주고 있다. 그리고 압력이 임계압력  $P = e^{-e/kT} / f(T)$ 에 접근함에 따라서 흡착량이 급격히 증가해 감을 나타내고 있다. 이는, 실리카겔 기판상의  $Br_2$  기체의 흡착과 같은 비포화흡착과 일치하는 것으로, 이는 비포화흡착현상이 다분자흡착층에 의한 것임을 정성적으로 잘 보여주는 것이다. Fig. 2는 압력이 매우 낮은 영역에서의 식(15)를 그린 것이다. 이 그림은 흡착현상에서 일반적으로 저압영역에서는 흡착량이 선형적으로 증가한다는 Henry의 실험법칙을 잘 만족시키고 있다[14].

본 논문에서는 흡착분자간의 상호작용, 흡착층간의 상호작용, 혹은 흡착분자와 흡착층간의 상호작용등은 고려하지 않았었다. 여러

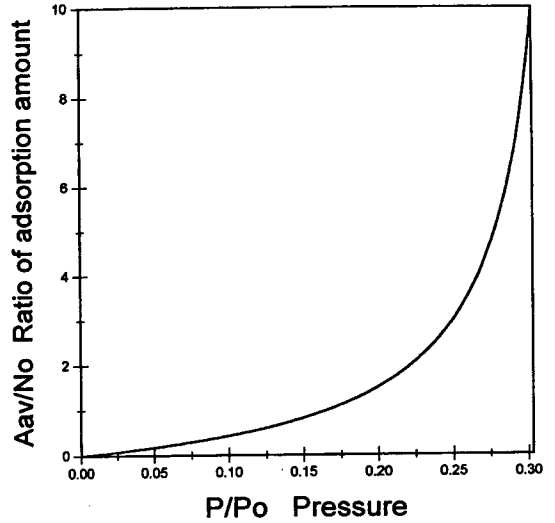


Fig. 1. Plot of Eqn. (15) for long range of pressure: ratio of adsorption amount  $A_{av}/N_0$  versus pressure  $P/P_0$ .  $P_0$  represents unit pressure and we assumed  $f(T) = 1$ ,  $e^{-e/kT} = 3$ .

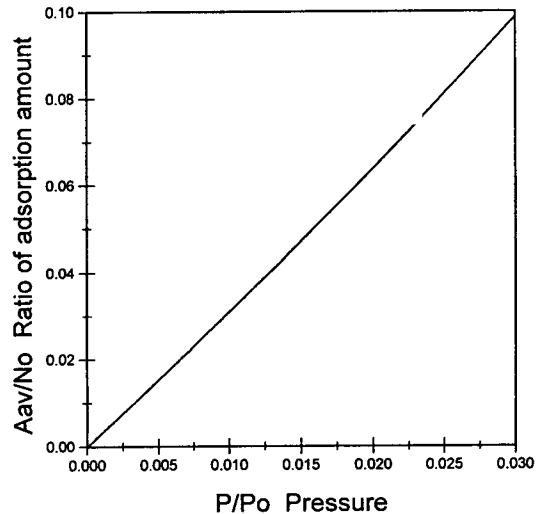


Fig. 2. Plot of Eqn. (15) for low range of pressure: ratio of adsorption amount  $A_{av}/N_0$  versus pressure  $P/P_0$ .  $P_0$  represents unit pressure and we assumed  $f(T) = 1$ ,  $e^{-e/kT} = 3$ .

모습으로 나타나는 실제의 다른 많은 흡착현상을 설명하기 위해서는, 이들 상호작용을 고려치 않으면 안될 것이다. 그러나 본 논문에서와 같이 이들 상호작용을 무시하여도 실제 현상중의 하나인 비포화흡착등온식이 유도되어졌다는 것은, 역으로 비포화흡착이 이들 상호작용이 작용하지 않는(혹은 무시할 수 있을 정도로 작은) 입자계에서 발생한다는 것을 의미할 수도 있는 것이다. 예를들어 대단히 안정된 입자들의 흡착이 이에 해당될 것이다. 이 문제의 정량적 고찰은 추후의 과제로 미룬다.

참 고 문 헌

[ 1 ] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 40 (1918) 1361.

[ 2 ] A. Zangwill, Physics at Surfaces(Cambridge Univ. 1988).

[ 3 ] A.W. Adamson, Physical Chemistry of Surfaces (John Wiley & Sons, New York, 1976).

[ 4 ] C.H. Kim and M. Fujinohara, J. Korean Phys. Soc. 25 (1992) 415.

[ 5 ] C.H. Kim, New Physics(Korean Physical Society) 32 (1992) 793.

[ 6 ] M. Fujinohara and C.H. Kim, J. Phys. Soc. Jpn. 61 (1992) 4381.

[ 7 ] C.H. Kim, Proc. the 12th KACG tech. meeting and the 4th Korea-Japan EMGS(Seoul, 11-13, June 1997) pp. 87-94.

[ 8 ] C.H. Kim, Journal of Korean Association of Crystal Growth Vol. 7 No. 4 (1997) 301.

[ 9 ] C.H. Kim, New Physics(Korean Physical Society) 36 (1996) 589.

[10] C.H. Kim, J. Phys. Soc. Jpn. 61 (1992) 2154.

[11] 日本金屬學會, 界面物性(丸善, 1976) p. 50.

[12] T. Keii, Adsorption (Kyoritsu-Zensho, Tokyo, 1986).

[13] R. Kubo, Statistical Mechanics(North-Holland, Amsterdam, 1964).

[14] C.H. Kim, Journal of Korean Association of Crystal Growth, Vol. 8, No. 1 (1998)\*106.