

Adsorption isotherm on the heterogeneous surface with spatially uneven periodic adsorption heat distribution

Cheol Ho Kim[†] and Seung Hwangbo

Faculty of Electrical, Electronic and Radio-wave Engineering, Honam Univ. Kwangju 506-714, Korea

(Received October 24, 2001)

(Accepted April 20, 2002)

Abstract An adsorption isotherm on the heterogeneous surface which has spatially periodic adsorption heat distribution was formalized. Usefulness of the formalized adsorption isotherm is discussed with the help of a model calculation. Statistical thermodynamics is used throughout.

Key words Surface, Heterogeneous surface, Adsorption, Adsorption isotherm, Adsorption heat distribution

요철형 공간주기성을 갖는 Heterogeneous 표면 흡착열분포에 대한 흡착등온식

김철호[†], 황보승

호남대학교 전기전자전파공학부, 광주, 506-714

(2001년 10월 24일 접수)

(2002년 4월 20일 심사완료)

요 약 흡착열 공간분포함수를 외형적으로 포함하는 흡착등온식을 형식화한다. 요철모형 흡착열 공간분포함수를 사용하여 우리가 유도해낸 흡착등온식을 직접 계산해 보고, 계산 결과로부터 모형계의 흡착특성을 분석한다. 이를 통하여 우리가 새로이 형식화한 흡착등온식의 유용성 여부를 확인한다. 본 논문은 통계열역학이 적용되었다.

1. 서 론

고체표면에 기체분자가 흡착하는 경우, 고체표면과 흡착 기체분자간의 상호작용의 크기에 따라서 물리흡착(physical adsorption)과 화학흡착(chemical adsorption)으로 나누어 진다. 물리흡착은 고체표면-흡착기체분자간의 Van der Waals력과 같은 약한 상호작용에 의해 일어나는 것이고, 화학흡착은 흡착분자와 표면간의 전자 이동을 동반하는 강한 화학결합력에 의한 것이다[1-3].

흡착량(adsorption amount)은 현상론적으로 온도와 기체 압력의 함수로서 나타내어진다. 온도를 일정하게 하면 흡착량은 압력만의 함수로 되며, 이 때의 흡착량과 압력과의 관계가 흡착등온선(adsorption isotherm)으로 정의된다. 흡착과 관련된 많은 현상들이 바로 이 흡착등온선 혹은 흡착등온식에 의해 기술되어 질 수 있다. 실험에 의하면 흡착등온선의 형태는 Fig. 1과 같이 5개의

전형적인 형태로 분류된다[4]. I형은 주로 화학흡착에서 보여지며, 단분자층흡착(monolayer adsorption)에 속한다. II, III형은 다분자층흡착(multilayer adsorption)의 전형적인 형태로, 기체분자-고체표면간의 상호작용이 약한경우에 나타난다. 고체가 다공성이면 다층막의 형성이 공간적으로 제한되기 때문에, II형은 IV형으로, III형은 V형

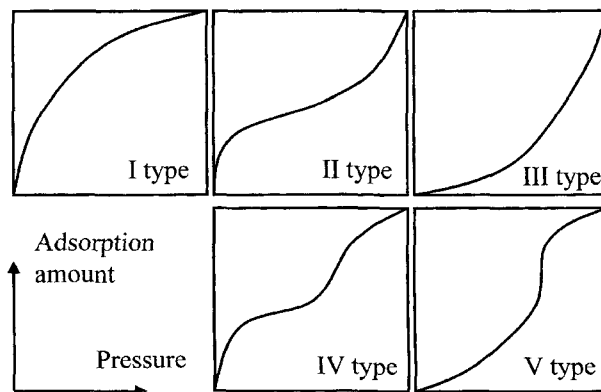


Fig. 1. Typical patterns of adsorption isotherm based on experiments.

[†]Corresponding author
Tel: +82-62-940-5561
Fax: +82-62-940-5077
E-mail: chkim@honam.honam.ac.kr

으로 변형된다. II~V형은 물리흡착에 속한다.

단분자층 흡착이론으로 Langmuir 이론이 잘 알려져 있다[5]. Langmuir 이론은 표면상의 흡착점(adsorption site)의 흡착열은 모두 같고(homogeneous 표면) 각 흡착점은 1개의 분자까지만 수용할 수 있으며 그리고 흡착분자간의 상호작용은 무시한다는 가정을 전제로 하고 있다. 이 이론에서의 흡착등온식은 Langmuir 흡착등온식이라 불리우는 다음식으로 주어진다:

$$\theta = \frac{p}{p + p_1 \exp(-Q/kT)} \quad (1)$$

단, p_1 은

$$p_1 = kT \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2)$$

이다.

이 식에서 θ 는 표면피복율(surface coverage), p 는 압력 즉 표면에 접하는 기체의 농도, T 는 온도, m 은 흡착분자의 질량, Q 는 흡착열(heat of adsorption), k 는 Boltzmann 상수, h 는 Planck 상수이다. Langmuir는 이 식을 분자운동론적인 입장에서 유도를 했는데, 흡착분자의 Random한 배치를 가정한 통계역학적 취급에 의해서도 쉽게 유도해 낼 수 있다[6]. Langmuir의 흡착이론은 많은 흡착현상을 훌륭히 잘 설명하고 있으나 너무 단순한 모형에 근거하고 있기 때문에 실험과 맞지 않는 경우도 많다. 그래서 다양한 모습으로 나타나는 흡착현상의 메카니즘을 이해하기 위해 Langmuir이론에 대한 여러 각도에서의 수정, 보완이 지금까지도 계속 이루어져 오고 있다[7-15]. 예를들어 무시되었던 흡착입자간의 상호작용을 적당한 형태로 취급한다든지, 표면 흡착점들의 흡착열이 서로 동등한 것이 아니라 강하게 기체입자를 끌어당기는(즉 흡착열이 큰)것으로부터 약하게 끌어당기는 것까지 여러 가지 종류의 흡착점으로 구성(Heterogeneous 표면)되어 있다고 본다든지, 흡착 가능한 층을 다분자층(multi-layer)으로 확장한다든지 하는 등의 시도가 그것이다.

2. 이 론

2.1. 위치함수로서의 흡착열분포

Heterogeneous 표면에서의 흡착등온식은 다음 적분으로 주어진다[16-20]:

$$\theta(p) = \int \phi(p, Q) N(Q) dQ \quad (3)$$

여기서 $\phi(p, Q)$ 는, 압력이 p 인 조건하에서 흡착열 Q 인

흡착점들 중 흡착분자로 채워져있는 비율 즉 국소피복율(local coverage)을 나타낸다. 그리고 $N(Q)dQ$ 는 흡착열 값이 Q 와 $Q + dQ$ 사이인 흡착점 개수의 전체흡착점 개수에 대한 비율 즉 흡착열분포를 나타낸다. 이 식으로부터, 국소피복율(p, Q)와 흡착열분포밀도 $N(Q)$ 가 주어지면 피복율 $\theta(p)$ 는 계산되게 된다. 당연 그 역도 성립하게 된다. 즉 예를들어, 실험 혹은 이론에 의하여 피복율 $\theta(p)$ 가 알려졌다고 한다면, 국소피복율이나 흡착열분포밀도중 어느 한쪽이 주어지면 다른 한쪽은 계산되게 된다. 식(3)에서 흡착열 분포밀도는 위치의 함수가 아님에 주목하라.

고체 표면에는 벌크 혹은 표면을 구성하는 입자들간의 상호작용에 의해 퍼텐셜우물이 일정 간격으로 존재하게 되며, 우물의 깊이는 일반적으로 표면상에서의 위치에 따라 달라진다. 흡착점은 표면상에서 퍼텐셜우물(potential well)이 패어져 있는 지점에 형성되며, 퍼텐셜우물의 깊이가 그 흡착점의 흡착열을 결정하게 된다. 따라서 흡착점의 흡착열은 흡착점의 위치함수로도 나타낼 수 있게된다. 그런데, 식(3)의 흡착등온식은 물론이거니와 Heterogeneous 표면에 대한 지금까지의 흡착이론에서, 흡착열의 공간분포와 흡착량간의 관계에 대해서는 논의된 바는 없다.

흡착열 공간분포는 표면입자들의 화학적조성 및 구조에 의해 결정되는 양이다. 그러므로 흡착열 공간분포와 흡착량간의 관계는 표면구조와 흡착량간의 관계를 유추하는 중요한 단서가 되기도 한다.

본 논문의 목적은 다음과 같다. 첫째, 흡착열 공간분포 함수를 외형적으로(explicitly) 포함하는 흡착등온식을 형식화(formalization)한다. 둘째, 물리적으로 타당한 흡착열 공간분포모형을 제시한다. 셋째, 제시된 모형을 사용하여 우리가 유도해낸 흡착등온식을 직접 계산해 보고, 계산 결과로부터 모형계의 흡착특성을 분석한다. 이를 통하여 우리가 새로이 형식화한 흡착등온식의 유용성 여부를 확인한다.

2-2. 흡착열 공간분포를 포함한 흡착등온식

편의상 표면을 1차원 공간으로 간주한다. 표면상의 위치는 위치 x 로 나타내기로 한다. 그리고 위치 x 에서의 흡착점수밀도를 $n(x)$, 흡착분자수밀도를 $N(x)$ 로 표시기로 한다. 그러면, 위치 x 와 $x + dx$ 사이의 미소구간에서의 피복율을 뜻하는 피복율밀도 $\Theta(x; dx)$ 는

$$\Theta(x; dx) = \frac{N(x)dx}{n(x)dx} \quad (4)$$

로 된다. 이로부터 표면 전체의 피복율 θ 는

$$\theta = \frac{N}{n} = \frac{\int \Theta(x; dx) n(x) dx}{\int n(x) dx} \quad (5)$$

와 같이 쓸 수 있다. 여기서 n 은 표면인 단층흡착층 (mono-layer) 전체의 흡착점수, N 은 표면 전체의 흡착분자수이다. 표면 전체로서는 Heterogeneous라 할지라도, 근접 흡착점간의 흡착열 변화는 연속적일 것이므로, 미소 표면적내의 표면은 Homogeneous로 취급할 수 있다. 이러한 이유에서 미소 표면적내에서는 Langmuir 흡착등온식이 성립한다고 근사할 수 있다. 그러면 피복율밀도 $\Theta(x; dx)$ 는

$$\Theta(x; dx) = \frac{p}{p + p_1 \exp(-Q(x)/kT)} \quad (6)$$

와 같이 쓸 수 있다. 여기서 $Q(x)$ 는 위치 x 에 위치한 흡착점의 흡착열 즉, 흡착열 공간분포함수이다. 이 식에서 동일 미소구간 내에있는 흡착점의 흡착열은 같은 것으로 가정하였다. 따라서 식(5), (6)로부터 heterogeneous한 표면 전체의 피복율을 나타내는 흡착등온식은

$$\theta = \frac{p \int \frac{n(x)}{p + p_1 \exp(-Q(x)/kT)} dx}{\int n(x) dx} \quad (7)$$

와 같이 형식화된다.

3. 요철분포 모형에서의 계산

표면을 구성하는 원자 혹은 분자는, 단위포(unit cell)를 기준 사이클로하는 주기적인 배열을 하고 있다. 결국 주로 표면구성입자들로부터의 상호작용에 의해 결정되는 표면상 퍼텐셜에너지 혹은 표면상 흡착열도 단위포를 기준 사이클로하여 주기적일 것으로 추정할 수 있다. 이런 점을 고려에 넣은 흡착열공간분포 모형을 도입하기로 한다.

단위포의 길이를 L 로 하고 단위포 내에는 기체분자를 끌어당기는 힘이 상대적으로 강한 영역(흡착열이 높은 영역)과 약한 영역(흡착열이 낮은 영역)으로 이루어져 있다고 본다. 이러한 조건을 만족시키는 흡착열공간분포로서 다음과 같은 요철형 흡착열 공간분포를 생각할 수 있다(Fig. 2).

$$\begin{aligned} Q(x) &= 0, & jL < x < jL + s \\ & Q_0, & jL + s < x < (j+1)L \end{aligned} \quad (8)$$

여기서 $j = 0, 1, 2, \dots$ 이다. 흡착점수밀도 $n(x)$ 는

$$n(x) = \frac{n}{aL} \quad (9)$$

와 같이 표면 전체에 걸쳐서 균일하다고 본다. 단, a 는 전체표면내 단위포의 개수이며 aL 은 표면의 전체 길이

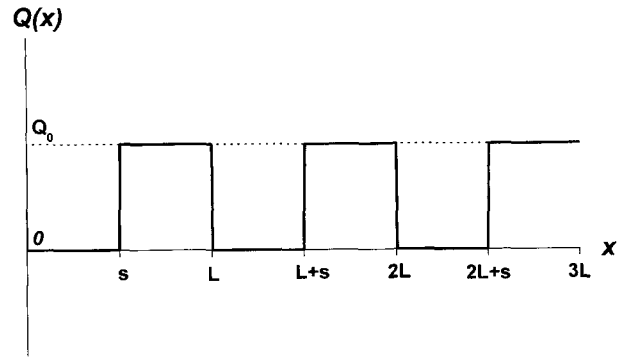


Fig. 2. The adsorption heat distribution Q as a function of position x .

에 해당된다. 식(7), (9)로부터 피복율에 관한 적분은

$$\theta = \frac{p \int \frac{1}{p + p_1 \exp(-Q(x)/kT)} dx}{aL} \quad (10)$$

와 같이 된다. 여기서 적분구간은 표면 전체길이를 포함한다. 식(10)은 식(8)로 주어지는 흡착열 공간분포의 공간주기성에 의해 다음과 같이 계산된다.

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{ap \int_0^L \frac{1}{p + p_1 \exp(-Q(x)/kT)} dx}{aL} \\ &= \frac{p}{L} \left(\frac{s}{p + p_1} + \frac{L-s}{p + p_1 \exp(-Q_0/kT)} \right) \end{aligned} \quad (11)$$

이 식의 정당성을 검증해보는 한 예로서 흡착열분포가 위치에 상관없이 일정하다고 하는 Langmuir의 조건 즉, $s = 0$ 을 대입하면 식(11)은

$$\theta = \frac{p}{p + p_1 \exp(-Q_0/kT)} \quad (12)$$

로되어 Langmuir 흡착등온식인 식(1)을 재현하게 된다.

4. 논의 및 결론

Fig. 3, Fig. 4 그리고 Fig. 5는 요철 모형의 흡착열분포에 대한 흡착등온식 식(11)을 그림으로 나타낸 것이다. 각 그림에서 가로축은 압력, 세로축은 표면 피복율이며 어느 그림에서나 축의 스케일은 같게 잡혀있다. 그림을 그리는데 있어 대입된 각 물리량의 값은 무차원(dimensionless)이며 실험환경에 맞는 수치는 아니다. 그러므로 그려진 그림에서는, 특정 물리량 s , T 혹은 Q_0 가 상대적으로 크거나 작을 때의 θ 곡선의 압력에 대한 변화율이 그 의미를 갖는다. Fig. 3은 낮은 흡착열 영역의 길이 s

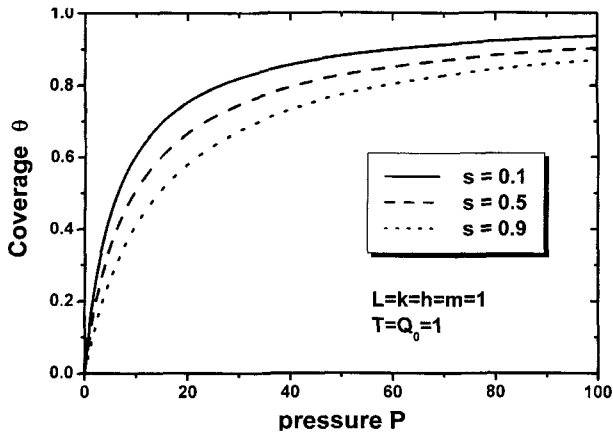


Fig. 3. Plots of surface coverage θ versus pressure p for some values of length s Where we put $T=1$, $Q_0=1$ and $L=k=h=m=1$.

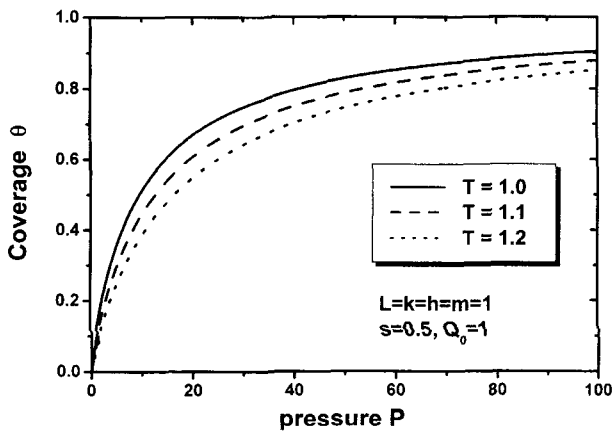


Fig. 4. Plots of surface coverage θ versus pressure p for some values of temperature T . Where we put $s=0.5$, $Q_0=1$ and $L=k=h=m=1$.

가 작아짐에 따라 포화 피복값에 도달하기까지의 등온선의 경사가 커져감을 보이고 있다. 이는 흡착열이 낮은

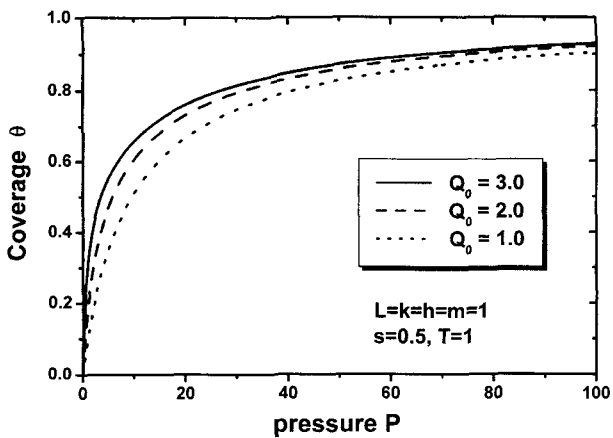


Fig. 5. Plots of surface coverage θ versus pressure p for some values of adsorption heat Q_0 . Where we put $s=0.5$, $T=1$ and $L=k=h=m=1$.

영역보다 높은 영역이 상대적으로 많을수록 압력상승에 따른 피복속도가 빨라짐을 의미한다. Fig. 4는 온도 T 가 저온 쪽일수록 포화 피복값에 도달하기까지의 등온선의 경사가 커져감을 보이고 있다. 이로부터 상대적으로 낮은 온도 환경일수록 피복속도가 빨라짐을 알 수 있다. Fig. 5는 흡착열 Q_0 가 높을수록 등온선의 압력변화에 따른 상승률이 커짐을 보이고 있다. 이는 주어진 요철모형 흡착열분포에서 높은 흡착열 영역의 흡착열 값이 상대적으로 높은 값일수록 피복속도가 빠름을 뜻한다. 어느 곡선이건 단분자 흡착층의 경우에 관측되는 흡착등온선 (Fig. 1의 I형)을 잘 그려내고 있다.

이상에서, 흡착열공간분포를 외형적으로 포함하는 Heterogeneous 표면상의 흡착등온식을 형식화하였다. 그리고 요철 모형의 흡착열공간분포함수를 도입하여 우리가 형식화한 흡착등온식의 유효성을 정성적으로 확인하였다. 흡착열공간분포로서 본 논문에서는 식(8)과 같은 모형을 제시하는데 그쳤으나, 실제 재료의 표면구조에 기초한 정량적인 흡착열공간분포함수를 이용하여 식(7)을 계산해 보아야 할 것이다. 그러므로 궁극적으로는 표면구조와 피복율간의 관계도 이론적으로 정립될 수 있을 것이다. 예를들어, 반도체재료에서 피막형성문제는 중요한 의미를 갖는다. 어떤 재료의 웨이퍼(wafer)가 원하는 모양, 정도의 피막형성에 적당한지를 그 표면구조로부터 예측한다든지 하는 문제도 본 연구와 관련하여 금후 구체화시켜 나갈 수 있는 분야라 사료된다.

감사의 글

본 논문은 2002년도 호남대학교 연구지원사업에 의한 연구비 지원 및 과기부·과학재단 지정 2002년도 조선대학교 레이저응용 신기술개발 연구센터 지원 연구비에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] A.W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces" (John Wiley & Sons, New York, 1976).
- [2] S. Ross and J.P. Oliver, "On Physical Adsorption" (John Wiley & Sons, New York, 1964).
- [3] J.H. de Boer, "The Dynamical Character of Adsorption" (Oxford Univ. London, 1968).
- [4] J. Kinoshita, "Surface Particles" (Kyoritsu, Tokyo, 1986) 170.
- [5] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 40 (1918) 1361.
- [6] R. Kubo, "Statistical Mechanics" (North-Holland, Amsterdam, 1964) 92.
- [7] A. Zangwill, "Physics at Surfaces" (Cambridge Univ. 1988).

- [8] C.H. Kim and M. Fujinohara, "Inelastic Collision and Trapping of a Gas Atom with a Crystal Surface", *J. Korean Phys. Soc.* 25 (1992) 415.
- [9] M. Fujinohara and C.H. Kim, "Microscopic Studies on the Growth in a One-Dimensional System : Steady State", *J. Phys. Soc. Jpn.* 61 (1992) 4381.
- [10] C.H. Kim, "Henry's Law Behavior on Multilayer Adsorption Considered Layer Location Dependence of the Bonding Energy", *J. Korean Association of Crystal Growth* 8(1) (1998) 106.
- [11] C.H. Kim, "On the Unsaturation Adsorption Phenomena : Consideration through the Adsorption Isotherm", *J. Korean Association of Crystal Growth* 8(2) (1998) 365.
- [12] C.H. Kim, "Effect of the Back-Bond on the Rate of Desorption of Gas Molecule Adsorbed on a Solid Surface", *New Physics (Korean Physical Society)* 36 (1996) 589.
- [13] C.H. Kim, "Coverage Dependence of the Surface Diffusion Length for Monolayer Adsorption", *J. Phys. Soc. Jpn.* 61 (1992) 2154.
- [14] C.H. Kim, "Coverage Dependence of the Surface Diffusion Length of an Adsorbed Molecule", *J. Korean Association of Crystal Growth* 8(3) (1998) 474.
- [15] C.H. Kim, "On the Strong Attractive Force Dependence of the Surface Phase Transition : Qualitative Consideration from the Occupation Statistics", *J. Korean Association of Crystal Growth* 7(4) (1997) 573.
- [16] L.B. Harris, *Surf. Sci.* 15 (1969) 182.
- [17] D.N. Misra, *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 5499.
- [18] G.F. Cerofolini, *Surf. Sci.* 24 (1971) 391.
- [19] R.H.V. Dongen, *Surf. Sci.* 39 (1973) 341.
- [20] M. Jaroniec and W. Rudzinski, *Surf. Sci.* 52 (1975) 641.