

비 다공성과 다공성 흡착제들에서 gas들의 통계학적 흡착등온선들과 금속들의 통계학적 heat capacity

김대걸

화학공학과, 한양대학교, 행당동 17, 성동구, 서울

Statistical adsorption isotherms of gases on the non-porous and the porous adsorbents and statistical heat capacity of metals

Kim, Daekyoum

Chem Eng. Depart., Hanyang University, Haengdang-dong 17, Sungdong-Ku, Seoul

서론

본 연구에서는 통계학적인 방법을 써서 흡착 등온선들을 유도한다. 비 다공성 흡착제에선 BET 형태의 흡착 등온선(Type II)을 나타내며, 다공성 흡착제에서는 형태 IV와 형태 V의 흡착 등온선을 나타낸다. 구하여진 흡착등온선들은 다른 연구자들이 한 실험들과 비교하며, 흡착제의 비 표면적과 다공성 흡착제에서는 pore size 쉽게 정확하게 구한다. 또 hysteresis 현상의 원인도 더 구체적으로 설명한다. 이 연구를 하는 중 표면 흡착등온선 부수적으로 나타난다. 이 식은 금속의 constant volume 열용 량의 이론적 연구에 큰 역할을 하게되며 이는 새로운 여러 가지 현상들; 금속들의 energy level들이 4개라는 것, 그에 따른 금속원자들의 입자들의 spin 결합형태, x-ray의 mechanism, line spectra of atoms 등을 설명한다. 통계학은 Fermi-Dirac statistics와 Bose-Einstein statistics가 사용한다.

본론

일반적으로 비 다공성(non-porous) 흡착제에 대하여 가장 많이 사용하는 흡착등온선은 BET 식이다. 이 식은 1종류의 site에 대한 흡착 등온선으로서 실험 data와 잘 맞지 않으나, 비 표면적 구하기가 용이하고, 이에 대응할 만한 별다른 식이 없기 때문에, 촉매 분야에서 가장 많이 사용한다. 그리하여 2개 혹은 3개의 site들이 존재하는 일반적인 흡착제들에 대한 식이 절실히 필요하며, 실험 data도 그들을 원한다. 원래 BET[1] 식은 BET가 kinetically 유도하였는데, 이것을 statistically 연구한 사람은 Hill[2] 이다. 여기서 사용한 statistics는 Fermi-Dirac statistics와 Bose-Einstein statistics이다. 후자의 derivation을 약간 보충 (for saturation pressure factor)하고 2개의 site들에 대한 것을 고려하여 구한 흡착 등온선 식은

$$\left\{ \frac{1+M_1}{1+f_1} + \theta(1-c_{s1}x) \right\} \left\{ \frac{f_1(1+M_1) - M_1\theta(1-c_{s1}x)}{M_1\theta(1-c_{s1}x)} \right\}^{M_1} \left(\frac{c_{s1}x}{1-c_{s1}x} \right)^{1+M_1} = \beta_1 \quad (1)$$

또 3개 group 흡착 site들에 대한 흡착등온선 식은

$$\left\{ \frac{(1+M_1+M_2)}{1+f_1+f_2} - (1-c_{s2}x)\theta \right\} \times \left\{ \frac{f_1(1+M_1+M_2) - (1-c_{s2}x)M_1\theta}{(1-c_{s2}x)M_1\theta} \right\}^{M_1} \quad (2)$$

$$\times \left\{ \frac{f_1(1+M_1+M_2) - (1-c_{s2}x)M_2\theta}{(1-c_{s2}x)M_2\theta} \right\}^{M_2} \times \left\{ \frac{c_{s2}x}{1-c_{s2}x} \right\}^{1+M_1+M_2} = \beta_3$$

위 식들에서 θ 가 $x(=P/P_s)$ 에 대한 2개와 3개의 site 들에서 흡착 등온선들을 나타내며,

나머지는 parameter 들이다. 이 식들은 nonlinear 이기 때문에 computer를 사용하여야만 실험 data와 맞춰 볼 수 있다. 표면 단층의 site 수를 구하는 식은

$$\begin{aligned} & \frac{(\text{No. of monolayer sites})_{\text{experimental}} / g \text{ of adsorbent}}{(\text{No. of monolayer sites})_{\text{theoretical eq}}} \\ & \times \frac{\text{No. of adsorbed molecules experimentally} / g \text{ adsorbent}}{\text{No. of theoretically adsorbed molecules}} \\ & = \frac{\text{No. of experimentally adsorbed molecules} / g \text{ of adsorbent}}{\theta} \end{aligned} \quad (3)$$

위 식들 (1), (2) 와 (3) 은 논문 [3]에 있다.

다공성 흡착제에 대한 흡착등온선을 몇 연구자들[4,5] 이 이론적으로 유도하였다. 그러나 실제적으로 사용하기에는 여러 가지 제약이 있어 보였다. Fermi-Dirac statistics 만을 사용하여 위와 비슷한 방법으로 1개의 site로 된 다공성 흡착제에서의 흡착 등온선은

$$\theta\left(\frac{N}{B_1}\right) = \frac{\left\{ \frac{z-z^{n-1}}{(1-z)^2} - \frac{(n-2)z^{n-1}}{(1-z)} + (n-1)z^{n-1} + ngz^n \right\}}{\left(\beta_{cl} + \frac{z-z^n}{1-z} + gz^n\right)} \quad n=2,3,\dots \quad (4)$$

2개의 group의 site들로 된 다공성 흡착제에서의 흡착등온선들은 논문[6] 에 구하여져 있으나 약간 틀리게 구해져 있으며, 위에 있는 식 (6)은 바른 식이다. 식 (4)에서 θ (흡착등온선)는 z (pressure)에 대하여 linear한 식이다. $\beta_{cl} < 1$ 때는 형태 IV의 흡착등온선이 되고, $\beta_{cl} \geq 1$ 때는 형태 V의 다공성 흡착등온선이 된다. 이 다공성 흡착제에 대한 표면 흡착 등온선 식은

$$\frac{N_1}{mB_1} = \frac{\frac{z-z^n}{1-z} + gz^n}{\beta_{cl} + \frac{z-z^n}{z-1} + gz^n} \quad n=2,3,4,\dots \quad (5)$$

이 된다. 식 (5)는 논문 [6]에 있는 식 (33)과 같다.

지금까지 constant volume에서 metal들의 heat capacity를 나타내는 식은 Einstein식과 Debye식들이 있는데 그 중에서 후자가 많이 사용되어져 왔다. 그들의 식들은 실험 data들과 근사적으로 맞다는 것과 그 heat capacity가 오로지 온도의 함수라는 것을 주로 주장하는 것 외에 별다른 결과를 가져오지 못했다. 본 연구에서는 constant volume에서 metal의 heat capacity를 보다 발전적인 결과를 가져오는 식 (5)을 열역학적으로 고려하여, directly 금속들의 constant volume heat capacity에 연관 지을 수 있는 인자들과 연결시키면, metal에 있는 제일 낮은 energy level에 속한 set(an electron+its proton+its neutron)들의 heat capacity 식은

$$C_{fl} = \frac{3R\left(\frac{z-z^n}{1-z} + gz^n\right)}{\beta_{cl} + \left(\frac{z-z^n}{1-z} + gz^n\right)} \quad n=2,3,4,\dots \quad (6)$$

그 다음 낮은 energy level에서의 heat capacity 식은

$$C_L = 3R \left(\frac{z_n}{\beta_{e1} + z_n} - \frac{z}{\beta_{e1} + z} \right) \quad n = 2, 3, 4, \dots \quad (7)$$

3번째 낮은 energy level에서의 heat capacity 식은

$$C_B = 3R \left(\frac{z_n - z - z^2}{\beta_{e1} + z_n} \right) \quad n = 3, 4, \dots \quad (8)$$

이 된다. 위 식들 (6), (7)과 (8)에서

$$z_n = \frac{z - z^n}{1 - z} + gz^n \quad (8-a)$$

$$\beta_{e1} = \frac{W_{h1}}{W_l} \exp\{(D_{h1} - D_l)/k_B T_s\} \quad (8-b)$$

$$g = \exp\{q/(mk_B T_s)\} \quad (8-c)$$

$$z = \frac{c_{s1} x}{g} \quad (c_{s1} = N_{ns}/(N_{n-1s}/m - N_{ns})) \quad (8-d)$$

$$x = \frac{T}{T_s} \quad (8-e)$$

위 식에서 n 은 energy level의 수이며, W_{h1} 과 W_l 은 높은 에너지 level과 제일 낮은 energy level에 속한 한 electron(set)의 vibrational function들이며, D_{h1} 과 D_l 은 높은 에너지 level과 제일 낮은 energy level에 속한 한 electron(set)의 excitation energy들이며, k_B 는 Boltzmann constant이며, T_s 는 제일 낮은 energy level의 saturation excitation temperature이며, q 는 제일 높은 에너지 level에 있는 set의 spin reverse의 subtraction energy이며, m 은 degeneration number 의 역수이며, c_{s1} 는 한 set의 saturation excitation temperature factor 이다.

에너지 level들에 따른 set들의 excitation isotherm을 Fig. 1에 나타냈다. 전체 한 metal 의 heat capacity를 구하는데 있어서, 위 energy level들의 heat capacity 식들은 더하여서는 되지 않는다. 실험식과 제일 잘 맞는 heat capacity 식은 geometric mean을 취하는 것이다. 따라서 식들 (6)과 (7)로부터

$$C_{v1} = \sqrt{C_L C_B} \quad (9)$$

또 식들 (6), (7)과 (8)들로부터

$$C_{v2} = \sqrt[3]{C_L C_B C_3} \quad (10)$$

을 얻는다. 위와 같은 식들을 사용하여 실험 data들과 비교 할 때 다음과 같은 결론들을 얻었다.

결론

1. 식들 (1)과 (2)는 비 다공성 흡착제에 흡착된 gas들의 흡착 등온선들의 실험 data 들과 잘 맞으나 아주 잘 맞지는 않았다. 모든 흡착제는 2개 이상의 site들로 이루어 졌다고 할 수 있다. 이 2개 이상의 site들의 구분은 무엇을 의미하는지 잘 알 수 없었으나 heat capacity를 연구 한 후에 이루는 금속 표면이나 그 밖의 흡착제들을 구성하고 있는 atom들의 4개의 에너지 level

들에 연유한 것 같다. 비 표면적을 쉽게(컴퓨터 사용) 구할 수 있으며 BET에 의하여 구한 값과 약간 달랐다.

2. 식 (4)는 다공성 흡착제에 흡착된 gas들의 흡착 등온선들의 실험 data와 부분적으로 잘 맞는 현상을 보였다. 그러나 pore radii($r = n\sigma$)를 data fitting 하는 중에 아주 쉽게 구할 수 있었으며, 다른 방법으로 구한 것과 비슷한 값을 나타냈다. 또 hysteresis 현상은 온도조절기 사용에 의하여 무효와 시킬 수 있다는 것을 유추 알 수 있었다. 흡착 층수(n)의 변화는 어떤 깊은 의미가 있는 것을 computer 계산으로 data fitting을 하는데 느낄 수 있었다.

3. 식 (9)는 낮은 온도에서 식 (10)은 높은 온도에서 metal들의 heat capacity(at constant volume)에 아주 잘 맞았다(standard error가 2%이내). 여기서 다음과 같은 사실을 얻었으며, 또 사실들을 유추 할 수 있었다.

a. 금속 원자들의 orbital electron(set)들은 4개의 energy level들로 이루어져 있으며, 또 core를 주로 이루고 있는 free neutron 들이 이루고 있는 1보다 작은 energy level이 존재함을 알았다. 4개의 에너지 level의 electron과 proton(+neutron)의 spin arrangement는 $\leftarrow\leftarrow$, $\leftarrow\rightleftarrows$, $\rightarrow\leftarrow\leftarrow$ 과 $\rightarrow\rightleftarrows$ 로 구성된다는 것을 유추 할 있다. 여기서 \leftarrow 은 electron을 \leftleftarrow 은 proton(+neutron)을 나타낸다.

b. model molecule로 ${}^6_3\text{Li}$ (lithium)과 그의 동위원소 ${}^7_3\text{Li}$ 의 nuclear magnetic moment의 차이에 따라 4개의 energy level에 대하여 electron과 proton(+neutron)들의 spin arrangement를 나타낼 수 있었다(Fig. 2).

c. Boltzmann constant(k_B)는 metal들의 한 energy level의 specific heat이라는 것을 구체적으로 밝힐 수 있었다.

energy level이 4개라는 것을 나타내는 다른 실험은 atomic cross section($\sigma_{ph} \approx \text{const}(\frac{Z}{4})^{4\sim 5}$)라는 데서 나타나며, solar spectrum을 statistical simulation을 하여 data fitting를 하였을 때 태양에 있는 hydrogen과 helium의 4종류의 atom들이 존재한다는 것을 유추하면 나타나며, 우리들이 $\frac{4}{4}$ 박자의 리듬을 좋아한다는 것을 유추하여서도 4종류의 set들이 우리 몸 안에 존재한다고 생각되며, x-ray의 mechanism를 밝힐 수 있으며, atom 들의 line spectra 밝힐 수 있으며, 그 외에도 NMR의 noise등이 있다. 자세한 내용은 reference[7]에 있다.

* 그림들 (1)과 (2)는 발표 장에서 배부합니다.

참고 문헌

1. Stephen Brunauer, P. H. Emmett and Edward Teller, J. Am. Chem. soc, Vol. 60, 309(1938)
2. Terrell. L. Hill, J. Chem. Phys. Vol. 14, 263(1946)
3. Daekyoum Kim, Korean J. Chem. Eng., 17(2), 156(2000)
4. Stephen Brunauer, Lola S. Deming, W. Edwards Deming and Edward Teller, J. Am. Chem Soc., Vol. 62, 1723(1940)
5. Terrell. L. Hill, J. Chem. Phys. Vol. 14, 268(1946)
6. Daekyoum Kim, Korean J. Chem. Eng., 17(5), 600(2000)
7. Daekyoum Kim, Korean J. Phys. (심사중)