

제 2 장 흡착

물리흡착과 화학흡착

물리흡착: dipole-dipole interaction, induced dipole과 같은 2차 인력에 의한 흡착. 기체 분자의 응축과 유사. 전체 표면적, 기공크기, 기공크기분포 등의 측정에 사용됨.

화학흡착: 화학적 결합에 의한 흡착으로, 전자 이동을 수반함. 화학반응과 유사. 거의 모든 촉매반응의 중간 단계로 전체 반응을 이해하는데 중요. 특정 금속등의 표면적을 측정하는데 사용됨.

2.1 흡착 유형의 특성화

직접적으로, 전자 상호작용을 연구: 시료의 크기에 비해 검출해야하는 흡착물의 양이 적어 일반적으로 어려움.

- 1) 표면의 전자퍼텐셜 (일함수) 측정
- 2) 표면의 전기 전도도 측정
- 3) 상자성

간접적으로는 여러 가지 방법이 있으며 상호 보완적임.

2.1.1 Heat Effect

1) 물리흡착: 단분자층 형성시의 몰당 평균 흡착열은 액화열의 2배 이하로 크지 않음. 가장 큰 경우가 제올라이트와 같은 분자체나 활성탄 등으로, 기공의 크기가 흡착 분자의 크기보다 거의 크지 않아 물리적인 확산의 제한이 있는 경우가 그 경우. CO, N₂, CH₄ 등 비교적 작은 분자의 경우 10 kJ/mol 정도

2) 화학흡착: 흡착열은 화학반응과 같은 정도로 80-200 kJ/mol이 일반적이며 600 kJ/mol에 달하기도 함. H₂의 화학흡착은 물리흡착 정도로 작은 흡착열을 보이기도 함.

3) 흡착은 발열과정: 물리흡착은 항상 발열 과정이며 화학흡착도 일반적으로 발열이나 이론적으로는 흡열일 수도 있다.

흡착은 자발적 과정으로 $\Delta G < 0$

따라서 $\Delta H - T\Delta S < 0$, $\Delta H < T\Delta S$

화학반응이 없다면, 흡착에 의해 더 제한된 시스템이 생성될 것이므로, $\Delta S < 0$

결국, $\Delta H < 0$ 으로 발열과정임.

- deBoer는, 흡착한 물질의 표면에서의 이동성이 매우 큰 경우, 자유도가 증가할 수 있으며 이런 경우 $\Delta S > 0$, 따라서 $\Delta H > 0$ 일 수도 있다고 주장.

2.1.2 흡착 속도

1) 물리흡착: 활성화에너지를 필요로 하지 않으므로 표면에 충돌과 동시에 일어남. 구경이 작은 다공성 물질의 경우, 확산이 속도지배단계가 되는 경우도 있음.

2) 화학흡착: 일반적으로 활성화에너지를 필요로 함. 따라서 어느 정도의 온도 이상에서만 흡착이 진행됨. 그러나, H₂/W금속과 같이 활성화에너지가 무시될 정도로 흡착이 빨리 진행되는 경우도 있음 (-183°C의 낮은 온도에서도 흡착 진행).

2.1.3 흡착량의 온도 의존성

- 1) 물리흡착: 온도 증가에 따라 흡착량 단조 감소. P/P_0 에 의존함(P 는 시스템의 증기압, P_0 는 포화증기압).
 - $P/P_0 < 0.01$: 물리흡착량은 무시될 정도
 - $P/P_0 \sim 0.1$: 단분자층 흡착
 - $P/P_0 > 0.1$: 다중분자층 흡착
 - $P/P_0 = 1$: 포화 (액체 생성)
- 2) 화학흡착: 평형에 많은 시간을 요함(특히 저온에서). 동시에 여러 종류의 화학흡착이 진행 가능하여 평형흡착량의 온도 의존성은 복잡함.

2.1.4 흡착 정도

- 1) 물리흡착: P/P_0 가 0.1~0.3을 지나면 다중층 흡착 발생
- 2) 화학흡착: 최대가 단분자층 흡착이며 일반적으로는 그 일부분
 - H_2 의 Pd이나 Ni에의 흡착량은 흡착으로는 설명될 수 없을 정도로 큰 경우가 있음. 벌크로의 흡수가 발생하여 PdH나 PdH₂가 생성됨.

2.1.5 가역성

- 1) 물리흡착: 완전 가역. 압력이나 온도 변화에도 가역적. PSA(pressure-swing adsorption), TSA(temperature-swing adsorption)의 이론적 근거가 됨.
- 2) 화학흡착: 가역적일 수도, 아닐 수도 있음.
 - 화학적 변화를 수반하는 경우;
 - O_2 over C: 가열에 의해 CO_x로 탈착
 - H_2 over 산화물: 가열에 의해 물로 탈착
 - C_2H_4 over Ni: 탈착시 다른 탄화수소로 탈착 가능
- 3) H_2 - D_2 교환 반응을 이용하면 화학흡착의 증거로 사용 가능.
 - H_2 와 D_2 를 흡착시킨 후 탈착시 HD로 탈착하면 화학흡착의 증거가 됨.

2.1.6 선택성

- 1) 물리흡착: 비선택적
- 2) 화학흡착: 선택적이며 표면의 본질에 크게 의존함.
 - 예를 들면, H_2/ZnO 는 두가지 형태의 흡착을 함. (교과서 Fig. 2.3 참조)
 - Zn에의 분자 수소 흡착(해리 없음): 매우 빠르며, 가역적, 온도 상승에 의해 흡착량 감소
 - 수소가 해리하여 수소 원자가 Zn과 O의 각 사이트에 흡착: 느리며 비가역적. 가열에 의해 물로 탈착.

2.2 물리흡착의 흡착등온선

- 일정 온도에서 흡착 분자의 분압과 평형 흡착량과의 관계. 흡착제와 흡착 분자의 본질에 의존. 기하학적 영향에 의해 히스테리시스(흡탈착시의 다른 길 오감 현상)가 생길 수 있음.
- 5장에서 다시 상세하게 다룸.
- 교과서에는 Fig 2.4-2.6의 몇가지 흡착등온선 예가 소개되어 있음.

2.3 흡착열

흡착 형태와 표면의 비균일성 특성 분석에 중요.

1) Clausius-Clapeyron식

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_v = \frac{q}{RT^2} \quad \text{교과서 식 (2.4)}$$

여기서, q 는 differential heat of adsorption, v 는 흡착 가스 체적으로, 이 식에 의해 q 는 v 의 함수로 주어질 수 있음.

2) Calorimetric법

어느 시간에 소량의 기체를 도입하여 열량 변화를 측정하는 방법.

2.4 흡착등온선의 모델

2.4.1 Langmuir 흡착등온선

(가정) 1) 정해진 흡착점에만 흡착하며, 한 사이트에 하나의 흡착물 흡착. 최대 흡착량은 단분자층 흡착.

2) differential heat of adsorption은 표면 피복률과 무관. 흡착물질간의 상호 작용 무시.

(주) 화학흡착에서는 표면 피복률이 증가할수록 differential heat of adsorption이 감소하는 것이 일반적으로, 이 것이 Langmuir 흡착등온선이 실제 등온선과 불일치하는 경우 주된 이유가 된다.

표면 피복률이 증가할수록 differential heat of adsorption이 감소하는 이유:

- 인접 흡착 분자간의 반발력
- 표면의 비균일성
- 흡착물질과 표면과의 결합의 다중성

(수학적 유도)

압력 P_A 에서 해리흡착 없이 A 가 흡착한다면,

- 흡착속도

$$\left(\frac{dN_A}{dt}\right)_{ads} = k(1-\Theta_A)P_A \quad \text{교과서 식 (2.5)}$$

여기서, Θ_A 는 표면 피복률.

- 탈착속도

$$\left(\frac{dN_A}{dt}\right)_{des} = k'\Theta_A \quad \text{교과서 식 (2.6)}$$

평형에서 흡착속도(식 2.5) = 탈착속도(식 2.6)

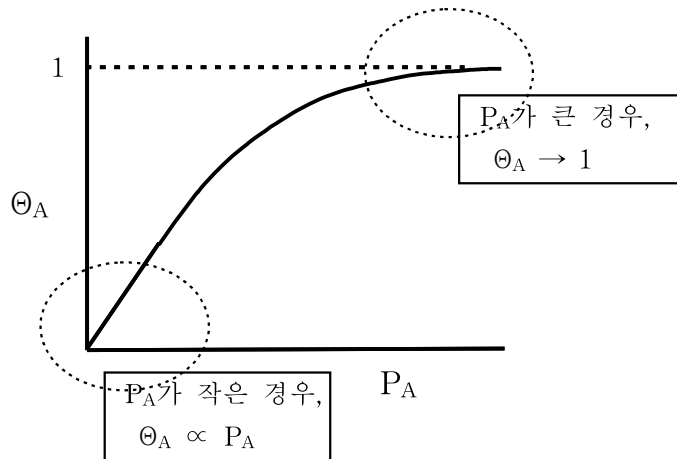
$$k(1-\Theta_A)P_A = k'\Theta_A \quad \text{교과서 식 (2.7)}$$

따라서,

$$\Theta_A = \frac{kP_A}{k' + kP_A} = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A} \quad \text{교과서 식 (2.8)}$$

여기서,

$$\begin{aligned} K_A &= k/k' \quad (\text{adsorption equilibrium constant}) \\ &= A e^{\frac{\lambda}{RT}} \quad (\lambda : -\Delta H, \text{ heat of adsorption}) \end{aligned}$$



2.4.2 Freundlich 흡착등온선

$$\Theta_A = c P_A^{1/n}$$

여기서, $n > 1$ 이고, c 와 n 은 온도에 따라 감소.

적당한 c 와 n 을 선택하면 흡착등온 데이터를 거의 잘 표현할 수 있음.

2.4.3 Temkin 흡착등온선

$$q = q_0(1 - a\Theta)$$

$$\Theta = \frac{RT}{q_0 a} \ln A_0 P$$

여기서, q_0 는 표면피복률이 0일 때의 differential heat of adsorption이고,

$$A_0 = a_0 e^{\frac{-q_0}{RT}}, \quad a_0, a \text{는 상수}$$

2.5 화학흡착

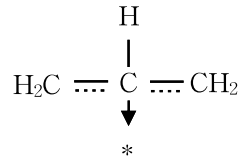
- 흡착, 탈착 속도가 반응속도 지배 단계일 수 있음.
- 흡착열은 흡착물과 표면과의 결합력의 척도임.
- 화학흡착종은 반응 중간체일 수 있음.

이와 같은 이유로, 화학흡착의 이해는 반응 메커니즘을 설명하는데 많은 도움을 줌.

- 반응 조건과 흡착 조건이 불일치할 수 있으며, 흡착물 전체가 활성종이 아닐 수 있음에 주의해야 함.

다음의 몇가지 흡착 유형을 알아두면 도움이 됨.

- H₂ on metal (해리흡착); $H-H(g) + 2 * \rightarrow 2H*$, 여기서 *는 표면흡착 사이트
- C₃H₆ on 금속산화물 (π -allyl complex);



- H₂S on metal; $H_2S + * \rightarrow$

$$\begin{array}{c} H \quad H \\ \diagdown \quad / \\ S \\ \downarrow \\ * \end{array}$$

- CO on VIII족 금속;

$$\begin{array}{cc} O & O \\ | & | \\ C & C \\ \downarrow & \downarrow \downarrow \\ M & M \quad M \end{array}$$

linear bridge

화학흡착이 반응속도 지배단계인 예; 암모니아 합성의 Fe 촉매

- H₂의 흡착: 3가지 형태의 화학흡착으로 빠름.
- N₂의 흡착: 느리며, 450°C의 온도가 필요.
- 반응 초기에 $(r_{N_2})_{ads} = r_{rxn}$ 로 N₂의 흡착이 반응을 지배.

실험상 몇가지 주의할 점

- 정상상태의 데이터를 얻는 경우는 흡착에 의한 유도기(induction period)에 주의.
- 비정상상태의 연구(펄스 반응기를 사용)에서는 흡착과 반응의 구분에 주의.

일반적인 흡착력의 경향

- 탄화수소: 아세틸렌 > 디올레핀 > 올레핀 > 파라핀
일반적으로 극성이 클수록 강한 흡착을 함.
- 분자량이 클수록 흡착력이 강함.
- 방향족 화합물은 π 결합에 의해 비교적 강한 흡착을 함.
- 금속 촉매의 경우(Bond, 1987), O₂ > C₂H₂ > C₂H₄ > CO > H₂ > CO₂ > N₂