

# Solid Surfaces

Dong-Myung Shin

Hongik University

Department of Chemical Engineering

# Solid Surfaces – Introduction

**solid: phase of matter that is rigid and resists stress**

액체의 경우에는 **capillary** 방법 등 **surface energy**를 측정할 수 있는 방법이 많이 있고, 액체 표면은 평형 상태로 **equipotential**을 갖고 있다고 본다. 그러나, 고체는 이 조건들이 맞지 않는다.

## 액체 표면의 특성

일반적인 시간 범위 안에서, 액체 표면은 **stress**를 받으면, **plastic flow**를 갖는다. **plastic flow: elastic flow**와는 반대이다.

액체의 경우 표면적이 증가하게 되면, **bulk**에 있는 분자들이 밀려 올라와 표면에 일정한 밀도를 유지하게 만들어 주게 된다.

## 고체 표면의 특성

표면에 **stress**가 가해지면, **elastic flow**를 하게 되고 분자의 이동이 거의 없다. 표면적이 증가하는 **stress**가 가해지면, 분자간의 거리가 증가함에 따른 표면 밀도의 감소가 예상된다.

## Solid Surfaces – Surface Mobility in Solids

**Dynamic state : constant interchange of molecules b/w the surface, bulk and vapor phase.**

일정시간 **Z**동안 단위 **cm<sup>2</sup>**를 때리는 증기의 **mole**수는 다음과 같이 주어진다.

$$Z = 0.23P(3/MRT)^{1/2} \quad (7.1)$$

여기서 **P**는 물질의 **vapor pressure** (증기압)이다.  
**M**은 분자량이고, **R**은 기체상수, **T**는 온도이다.

예) Tungsten

$$Z = 0.23 \times 10^{-37} (3/184 \times 0.082 \times 298)^{1/2} \approx 10^{-20} \text{atms cm}^{-2} \text{s}^{-1}$$

이고 표면에서 한 분자의 평균 수명이 약 **10<sup>37</sup> sec**이나 된다.

구리의 경우에도 좀 더 잘 움직이기는 하나 표면의 수명이 매우 길다.

# Solid Surfaces – Surface Mobility in Solids

## Tamman Temperature

이 온도 이상에서는 고체 분자나 원자가 **bulk mobility**나 **reactivity**를 상당히 갖을 만큼의 온도이다.

일반적으로 Tamman 온도는 녹는점의 약 1/2이다.

분자들이 **sintering**이 되는 온도 이상에서는 표면에서의 분자들의 수명이 상당히 변하는 것을 볼 수 있다.

예) 725°C에서 구리(Cu)의 증기압은  $10^{-8}$ mmHg이다. 7.1식에서 표면에서의 수명이 약 1초인 구리원자에 대하여  $Z = 10^{15}$  atoms cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> 이다. 유사한 조건 하에서 **bulk diffusion**을 생각하면, 0.1초 동안 구리 원자는 100 Å을 움직일 수 있다. 상온에서의 구리의 확산 속도는 100 Å을 움직이는데 약  $10^{27}$ 초가 걸린다.

이렇게 액체와 고체의 **mobility**는 많은 차이를 보인다.

# Solid Surfaces – Surface Mobility in Solids

## bulk와 표면의 차이

### bulk

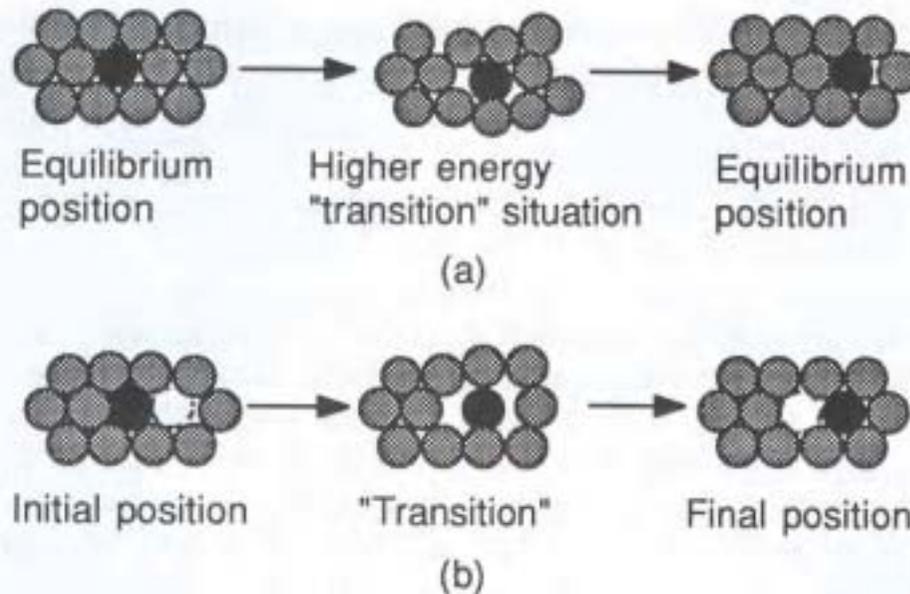
움직이려면, 다른 원자들의 움직임이 필요하다.  
높은 활성화에너지 필요하다.

### surface

주위에 빈자리들이 있게 된다. 다른 원자들의 이동이 필요 없다.  
활성화 에너지가 낮고, **mobility**가 크다

# Solid Surfaces – Surface Mobility in Solids

## bulk와 표면의 차이



**Figure 7.2.** Schematic illustration of the comparative energetics of diffusion in bulk and in a surface: (a) bulk diffusion, illustrated in cross-section, involves the displacement of several nearest neighbor units, representing a relatively large energy barrier; (b) surface diffusion, shown in a top view, involves the displacement of fewer neighboring units, and therefore a relatively lower activation energy for the process. As a result, systems that undergo bulk diffusion with difficulty may exhibit orders of magnitude more surface diffusion under the same conditions.

## Solid Surfaces – Surface Mobility in Solids

### 정리

상온에서는 고체의 경우 생성된 경력이 중요하다. 고체를 구성하는 원자가 비록 높은 에너지를 갖는 자리에 위치하고 있다고 하더라도, 움직임이 적기 때문에 그 위치에 그대로 위치하게 된다.

녹는점 근처의 온도가 되면, 액체의 성질을 갖게 되고, **bulk**와 **vapor**사이의 교환과 표면 **mobility**의 급격한 증가가 있게 된다.

중간 온도에서는 **bulk diffusion**이나, 증발, 응축과 같은 현상이 매우 적고, 비로 작은 양이기는 하지만 표면에서 좀더 안정적인 위치를 찾아가는 현상들이 있기 때문에, 표면의 화학적 물리적 변화는 일어나게 된다. 이러한 변화가 **adsorption, wetting, adhesion friction, lubrication**과 같은 특성을 변화시키게 된다.

# Solid Surfaces – Surface Mobility in Solids

## Sintering

녹는점 근처에서는 고체가 표면에서 천천히, 그러나 일정 시간 내에 표면을 평형상태로 도달하게 하는 **capillary force**가 작용하는 **plastic flow**가 있게 된다. 이러한 현상에 의한 것으로 가장 중요한 것이 **sintering**이다. 금속, 결정 또는 비정질인 고체 분말은 녹는점 이하의 온도이지만 높은 온도로 열을 가하면, 옆에 있는 입자와 합쳐지게 된다.

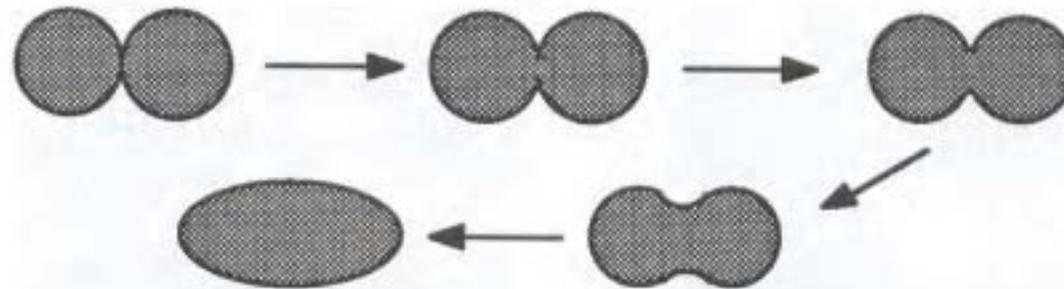


Figure 7.3. Schematic illustration of the stepwise process of particle sintering.

## Sintering

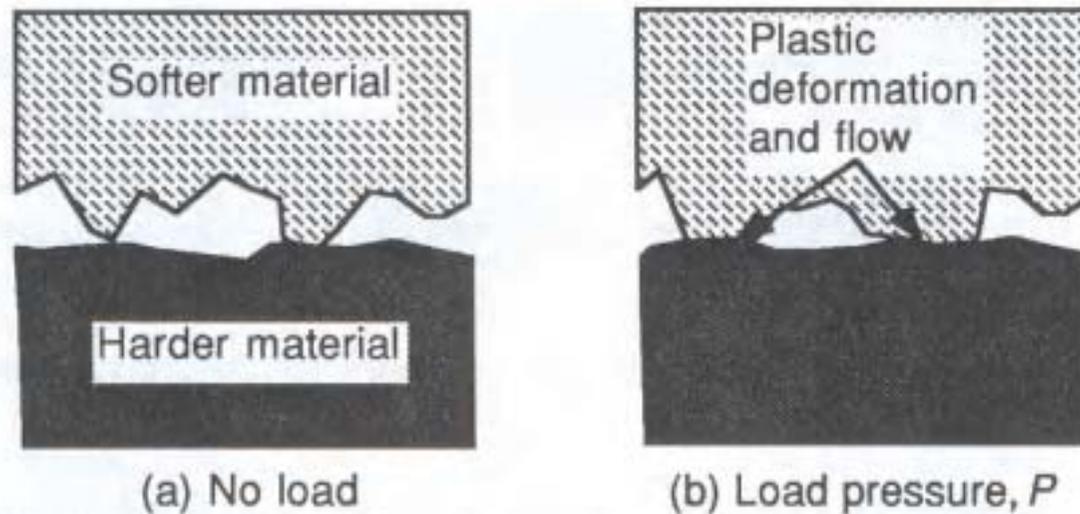
**Sintering**이 일어나게 하는 힘은 외압이 아니고, 표면 장력이다. 그러나, 고체 표면의 형성이 각각의 경력에 따라서 여러 가지가 존재할 수 있기 때문에 여러 종류의 추진력이 있게 되고, 결과는 매우 복잡하다.

매우 날카로운 표면에 존재하는 분자나 원자는 표면 에너지가 매우 높아서, 표면 장력이 크고, **mobility**가 높게 된다. 그리고 표면에 날카로운 부분들이 많은 거친 표면에서는 입자간의 접촉이 적고 압력이 작용하면, 압력이 분산되지 않고 몇 군데에 몰려서 작은 압력에서도 **plastic** 변형을 일으키고 거친 표면에서의 유동이 있게 된다.

# Solid Surfaces – Surface Mobility in Solids

## Sintering

국지적 압력 효과에 더해서, 일반적인 **sintering** 온도는 **bulk**와 표면의 유동을 증가하게 된다. 따라서 금속 표면에서의 **scratch**가 녹는점 보다 매우 낮은 온도로 가열하더라도 없어질 수 있다.



**Figure 7.4.** Schematic illustration of plastic deformation and flow under load at points of contact between asperities of a soft material and a relatively hard surface.

# Solid Surfaces – “History” dependency

## “History” and The Characteristics of Solid Surfaces

### Clean cleaved crystal surface 와 polished or ground surface

#### Clean cleaved crystal surface

표면 에너지가 낮다 - 가장 에너지가 낮게 될 수 있는 표면을 따라서 잘라지기 때문이다.

#### polished or ground surface

에너지 면에서 가리지 않고 형성되었기 때문에 에너지가 높은 자리들이 많이 있다.

# Solid Surfaces – “History” dependency

## “History” and The Characteristics of Solid Surfaces

표면의 에너지를 결정하는 요소 중에 **friction**에 의한 작용, **corrosion**(표면의 화학적인 조성을 변하게 한다.), **adsorption**등을 들 수 있다. 이들 모두를 항상 생각하여야 한다.

결정면의 경우에도 **missing layer, screw and spiral dislocation**등의 결함이 있게 된다. 이런 결함들이 표면의 에너지를 바꾸어 주게 되며, 표면 현상들의 해석을 어렵게 한다. 고체 표면의 해석의 어려움은 그 자체의 **anisotropy** 뿐만 아니고, 형성시 노출된 표면의 경력에 따른 불균일성 때문에 기인한다.

## Solid Surfaces – “History” dependency

### 표면의 오염

표면의 오염이 또한 표면에너지 결정에 매우 중요하게 역할을 한다.

### 고분자 표면

비정질이며 표면 에너지가 작다. 이러한 경우에는 표면의 오염에 의한 영향이 적고, 오염에 의한 영향을 조절하는 것이 쉬운 편이다.

## Solid Surfaces – “History” dependency

금속, 정질, 무기 유리면 물질

이러한 물질의 표면이 깨끗할 경우에 표면 에너지는  $10^2 - 10^3 \text{ mJ m}^{-2}$ . 이 정도 에너지면 에너지를 낮추기 위하여 무슨 일이든지 할 수 있다. 주위에 있는 어떤 분자나 흡착을 하는 것을 포함한다. (산소, 질소, 물 또는 주위의 모든 물질)

따라서 고체 표면을 정말로 깨끗한 상태로 유지한다는 것은 정말 어렵거나 불가능하다. 이를 위해서는 고 진공 장치가 필요하다. 주위에 조금이라도 낮은 에너지를 갖는 물질이 존재하면 흡착한다. 따라서 표면 에너지에 대한 분석이 매우 어렵고, 정확히 조절하지 못하면 잘 못된 해석이 예상된다.

물론 이런 결과가 꼭 실제로 쓰이는 고체 표면 에너지의 해석에 도움을 준다는 것은 아니다.

# Solid Surfaces – Free Energy vs. Surface Tension

## Solid Surface Free Energy vs Surface Tension

고체 표면 자유에너지와 표면 장력은 개념이 약간 다르다.

표면 자유에너지 : 새 표면을 단위 면적만큼 만드는데 든 일

표면 장력 : 표면을 잡아당기는데(**stretching**) 든 일

표면을 형성하는 것을 두 단계로 보게 되면 둘의 차이를 구분할 수 있다.

**1. condensed phase**를 둘로 갈아서 새 표면을 만드는 단계

분자나 원자들이 정확한 자기 자리를 지키고 있다. 그림 7.5a.

**2. 형성된 표면의 원자가 가장 안정한 에너지를 찾아서 재배치되는 단계**

표면의 일부분이 힘의 불균형으로 인하여 **bulk**쪽으로 당겨진다. 그림

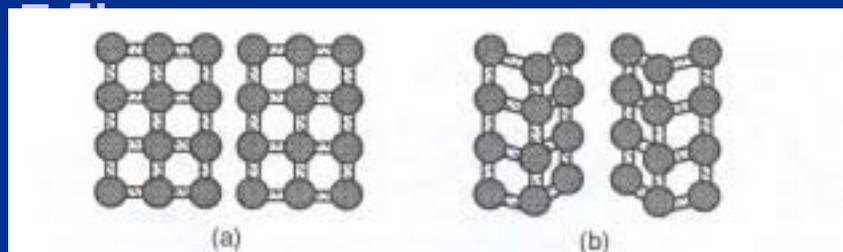
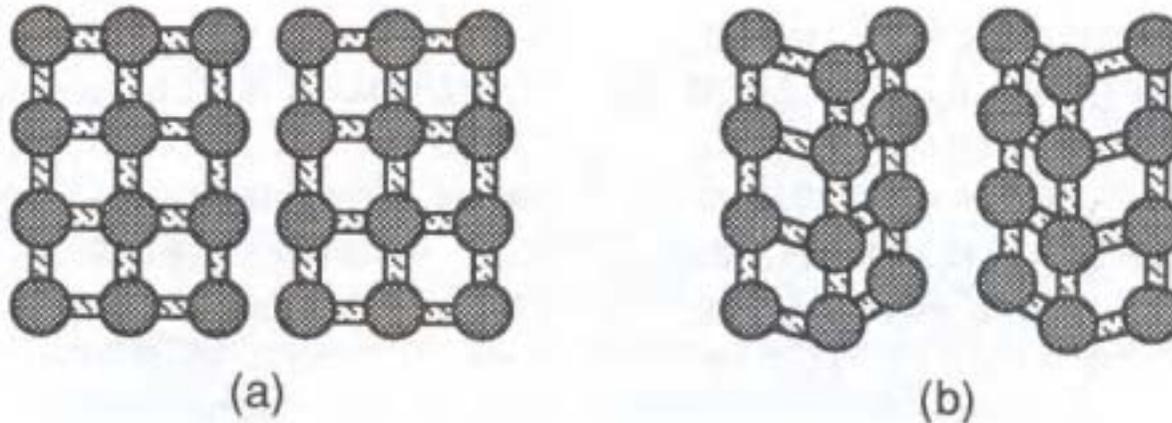


Figure 7.5. Schematic illustration of a stepwise mechanism for the formation of new surface: (a) initial cleavage; (b) rearrangement of surface units due to "excess" attraction by bulk underlying units.

# Solid Surfaces – Free Energy vs. Surface Tension

## Solid Surface Free Energy vs Surface Tension



**Figure 7.5.** Schematic illustration of a stepwise mechanism for the formation of new surface: (a) initial cleavage; (b) rearrangement of surface units due to "excess" attraction by bulk underlying units.

액체의 경우에는 두 단계가 동시에 이루어지나, 고체의 경우에는 **mobility**가 떨어지게 됨으로 인하여, 아주 천천히 또는 거의 안 이루어진다. 따라서 자기의 평형 위치에 존재하지 않는 원자들이 **compressed** 되거나 **stretched**되지만 움직이지는 않는 상태 이므로 **free energy**의 변화가 있게 된다.

# Solid Surfaces – Free Energy vs. Surface Tension

## Surface Stress

한 표면과 수직으로 면을 나누게 되면 분자들이 평형자리로 갈려는 힘이 작용하게 된다. 사실은 평형자리로 가지 못함으로 이 힘에 맞서서 그 자리에 있게 하려는 **lateral force**를 작용하게 된 것처럼 생각할 수 있다.

이를 단위 길이 당 힘으로 환산하게 되면 **surface stress**이다.

**surface tension**은 두 개의 수직으로 나눈 면에서 **surface stress**의 평균값이다.

이 둘이 같을 수도 있다. 액체의 경우 둘은 같다.

**aniotropic** (비등방성)한 고체의 경우에는 이 값이 다르게 된다.

# Solid Surfaces – Formation of Solid Surfaces

## The Formation of Solid Surfaces

### Crystalline Surfaces

기체 액체 또는 고체로부터 정돈된 고체 상태가 형성되는 것이 **crystallization**이다.

액체 상태는 **melt** 나 용액을 의미 : 대부분 제일 중요.

액체상태에서 결정이 형성된다는 것은 액체내의 물질의 화학 포텐셜보다 고체상태의 포텐셜이 더 적을 때 형성된다.

용액내의 물질의 포텐셜이 고체상태의 포텐셜과 같을 때가 평형 상태이고, 이 경우 **saturated solution**이라 한다. 평형상태는 주어진 온도에서 물질의 포화 농도로 정의한다. - **solubility**

# Solid Surfaces – Formation of Solid Surfaces

## Crystalline Surfaces

결정을 만드는 방법은 대부분 **supersaturation** (과포화) 방법을 이용한다.

1. **cooling**: 가열 후 냉각 (천천히 냉각 - (용액이 침입 주의-ethanol ))
2. **evaporation** : 가열된 상태에서 용매 증발
3. **adiabatic evaporation** : 용매가 날라 가면서 열을 빼앗아가서 냉각됨과 용매가 줄어드는 것을 동시에 이용하는 방법
4. **용매 첨가**: 용해도가 낮은 용매를 첨가하여 침전시킴
5. **salting-out**: 공통 이온을 갖고 있는 물질을 첨가하여 용해도를 낮춘다.
6. **화학반응**: 화학 반응으로 용해도가 낮은 물질로 바꾼다.
7. **기타의 방법**

온도의 차이를 이용하여 과포화 상태를 만든 경우 이 온도를 **supercooling** 이라 함.

## Crystalline Surfaces

- 과포화가 아주 심하지 않은 경우:  
결정 생성(**nucleation**)이 작고, 용액이 **metastable** 상태에 있다고 한다.  
이 상태에서는 적은 수의 결정이 크게 자랄 수 있는 이상적인 상태.

- 과포화가 심한 경우:  
**metastable upper boundary** 보다 큰 경우이다.  
결정 생성 속도가 증가하고, 결정 생성을 견잡을 수 없다.

속도론적으로 보면, 두 개의 **stage**가 있다.

1. **formation of new crystal nuclei or nucleation**
2. **crystal growth**

# Solid Surfaces – Formation of Solid Surfaces

## Nucleation Processes

- **Primary Nucleation**

- **Homogeneous** :spontaneous without foreign substances.
- **Heterogeneous** : presence of foreign subst.  
(dust, colloids, vesicle walls)

- **Secondary Nucleation**

- **True**
- **Apparent**
- **Contact**

# Solid Surfaces – Formation of Solid Surfaces

## The Theory of Limiting Faces

**crystal**의 습관과 각 **crystal face**의 **surface energy**와의 관계에 근거한다. 결정이 모액과 평형을 이루고 있다고 가정하자.

**Gibbs** 상태에서 가장 안정한 모양의 결정을 이룰 것이다. 그리고, 주어진 온도와 부피에서 전체적인 **surface energy**는 최소를 이루고 있을 것이다.  $i^{\text{th}}$  face의 **surface energy**를 **surface energy**,  $\sigma_i$  와 face의 면적  $A_i$ 의 곱으로 표현할 수 있다. 이때 **Gibbs equilibrium** 상태를 아래와 같이 표현할 수 있다.

$$\Delta \sum_i^n \sigma_i A_i = 0 \quad [V, T \text{ constant}] \quad (7.2)$$

$n$ 개의 면에 대한 합이다.

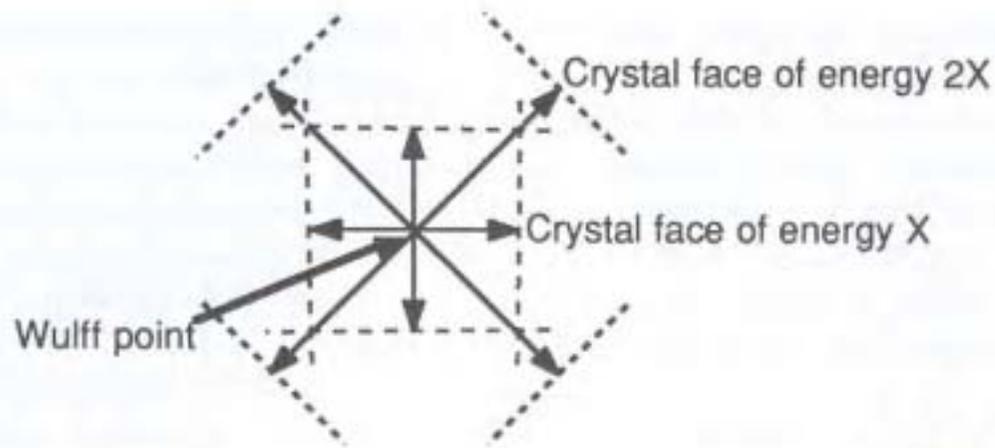
이식은 바로 **Wulff theorem**으로 이어진다.

$$\sigma_1/h_1 = \sigma_2/h_2 = \dots = \sigma_i/h_i = \dots = \sigma_n/h_n \quad (7.3)$$

여기서  $h_i$ 는 결정의 가운데 점으로부터  $i^{\text{th}}$ 면까지의 거리이다. 가운데 점이 **Wulff 점**이다. (그림 7.6)

# Solid Surfaces – Formation of Solid Surfaces

## The Theory of Limiting Faces



**Figure 7.6.** A Wulff construction for a hypothetical, two-dimensional crystal with surface energies  $X$  and  $2X$ , from which the "ideal" geometric shape of the crystal can be predicted. The arrows iminating from the common point are proportional to the surface free energy of the intersecting crystal faces.

이 **theorem**이 말하는 것은 바로 모액과 평형에 있는 결정의 한 점을 기준으로 이 점에서 면과의 거리는 면의 **energy**에 비례한다.

만약에 평형이 흐트러지면, 가장 많은 **energy**가 생성되는 면이 빨리 자라고 이로 인하여 **minimum energy**가 형성 되도록 한다. 이러한 면이 가장 빨리 자라는 면이다. (온도, 압력, 첨가물 등의 영향)

# Solid Surfaces – Formation of Solid Surfaces

## Crystal Growth Modification

### 모양 조절

#### Natural gums (eg, locust bean gum)

adsorb on specific crystal faces and retard or prevent further deposition

of water molecules on "undesirable" crystal faces.

### 성장 속도 조절

#### Grow of ice crystal in biological systems.

Antarctic sea fish in water temperature of  $-2^{\circ}\text{C}$ .

(natural antifreeze: compounds of protein and sugar that keep the liquids in a fish's body from freezing)

- may be adsorption at preferred crystal face

slowing growth at low temp.(잘 어는 온도)

Organ transplantation 에 쓰일 수 있다. (움기는 동안 저온 유지

- 예  $-10^{\circ}\text{C}$ . 이면 매우 긴 시간 동안 장기 유지 가능)

# Solid Surfaces – Formation of Solid Surfaces

## Amorphous Solid Surfaces

특히 고분자 표면의 경우에 중요하다. 이 경우에는 분자의 크기, **polydispersity**, 고분자의 불규칙성 때문에 결정에서 적용하는 많은 규칙들이 적용 될 수 없다. 좋은 점은 흡착 등에는 큰 문제가 없다.

## Dynamics in Polymer Surfaces

일반 고체의 경우에 액체의 접촉 등에 의하여 표면의 구조가 많이 변하지 않는다. 고분자의 경우에는 무기물 결정과는 다르게 고체의 성질도 갖고 있지만, 액체와의 접촉에 의하여 표면의 성질 및 고체의 성질이 많이 변할 수 있다.

고분자의 경우에 열역학적으로 불안정한 상태이기 때문에도, 쉽게 변화할 수 있는 추진력이 있게 된다. 따라서 시간에 따른 변화를 예상할 수 있고, 또한 주위의 환경에 의한 변화 및 생성 조건들에 의한 영향도 예상할 수 있다.

## Polymer Motions in Surfaces

거대한 분자와 복잡한 결합구조, 결가지 등의 원인으로 인하여 고분자는 특이한 성질을 보여준다. 온도, 시간 및 다른 변수들에 대하여 고분자의 특성이 변화한다. 이러한 변화를 **relaxation** 또는 **transition**이란 표현으로 이야기한다. 일반적인 **relaxation**은 외압에 의하여 벗어난 것들이 시간이 경과하면서 평형의 위치로 돌아오는 것을 말한다. 고분자에 압력을 가하면 새로운 평형위치로 간다. 이후 힘을 제거하면, 다시 원래의 평형 위치로 돌아오게 된다.

고분자에서 **transition**은 온도에 따른 과정이다. 결정에서는 고체상이 액상으로 변화하는 녹음과 같은 과정이다. 결정에서는 이 과정이 매우 좁은 온도 범위에서 일어나게 되나, 고분자에서는 넓은 범위에서 일어난다. 녹는 과정은 평형 과정으로, 시간에 의존적이지 않다. 딱딱한 고체의 성질이 끈끈한 액체의 성질로 바뀌게 된다. **tensile strength**, **elasticity** 와 기타의 성질들이 확연히 바뀌게 된다.

# Solid Surfaces – Formation of Solid Surfaces

## Polymer Motions in Surfaces

### 표면과 bulk

표면은 **bulk**의 성질과 비슷하다. 그러나 표면에서는 **bulk**에서 볼 수 있는 고분자간의 상호 작용이 적기 때문에 환경이 약간 다르다. 분자들이 새로운 방향으로 돌고, 자리를 찾아가면서 일정한 시간이 지나게 되면 평형 위치를 찾게 된다. 낮은 온도에서는 긴 시간이 걸리고, 높은 온도에서는 빨리 이루어진다.

### 액체와의 접촉

액체와 접하게 되면, 표면의 성질이 상당히 변하게 된다. **polyethylmethacrylate (PMMA)**와 같이 상당히 비극성인 고분자의 경우에도 친수성 **ester chain**이 있으면, 물에서 친수기들이 **reorientation**하게 된다. 계면이 **plasticized(roughly put, softened)** 된다. 이유는 물과 **ester**가 상호작용에 의하여 **side chain** 중 안쪽에 있던 것이 밖으로 나오면서 유동성을 갖기 때문이다.

# Solid Surfaces – Formation of Solid Surfaces

## Polymer Motions in Surfaces

### biomedical application

의료용으로 쓰이는 경우에는 고분자가 피 또는 다른 몸의 일부와 계속 접하기 때문에 접촉각, 젖음, **x-ray photoelectron spectroscopy** 등 여러 분석 장치로 **biocompatibility**를 측정하게 된다. 이 곳에서 문제가 생기면, **clot formation** 과 **blood platelet deposition**이 되어 큰 문제를 일으키게 된다.

실제의 조건에서 실험을 하지 못하기 때문에 시간이 경과하면서 **transition** 이나, **reorientation**으로 인하여 이러한 현상들이 일어나게 되면, 매우 비참한 일들이 발생할 수 있다.

따라서 의료용으로 쓰이는 재료는 실제와 유사한 환경에서 실험하는 것이 필요하다.

혈액과 접촉하는 경우에는 **fluid dynamics**도 상당히 중요하다.

# Solid Surfaces – Adsorption at S-V interface

## Adsorption at the solid—vapor interface

### Introduction

새로 형성된 면의 경우에 높은 표면에너지를 갖고 있다.

**excess surface energy**를 낮추려는 강한 힘이 존재한다.

액체의 경우 : 표면적을 줄임 → 구형의 모양을 형성 (미셀)

고체의 경우 (액체도 해당): 흡착 → 표면에 있는 힘의 불균형을 조절

# Solid Surfaces – Adsorption at S-V interface

## Energetic Consideration: Physical Adsorption vs Chemisorption

**physical adsorption**

**non-specific van der Waals forces**

**ionic or electrostatic forces**

**chemisorption**

**specific bond formation**

**ionic or electrostatic forces**

### Energetic Consideration: Physical Adsorption vs Chemisorption

#### Vapor의 흡착

**vapor**가 고체 표면에 흡착이 되는 것은 자발적인 과정이다.

그러나 흡착으로 인하여 분자의 자유도가 제한된다. 따라서 **entropy**는 줄어들어든다.

열역학적 식에서

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7.4)$$

따라서  $\Delta G$ 가 음수가 되기 위해서는,  $\Delta H$ 가 음수가 되어야 한다. 이는 흡착이 발열과정이어야 한다는 것과 같다.

## Solid Surfaces – Adsorption at S-V interface

### Energetic Consideration: Physical Adsorption vs Chemisorption

용액내에서의 흡착

**solvation**의 영향이 크게 작용하기 때문에 **vapor**의 경우와 다르다.

흡착과정이 발열과정이기 때문에 계에 열을 가하게 되면, 흡착된 물질이 떨어져 나오게 된다. 따라서 높은 온도에서 깨끗한 표면에 좀 더 쉽게 형성될 수 있다.

고 진공에서는 흡착되는 경향이 줄어들게 된다.

## Energetic Consideration: Physical Adsorption vs Chemisorption

### Clausius-Clapeyron 식

기체가 고체에 흡착되는 과정에서의 흡착열,  $Q_{ads}$  는 여러 가지 방법으로 측정할 수 있고, 가역적인 계에 있어서, **Clausius-Clapeyron** 식에 준한다.

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_V = -\Delta H_{ads}/RT^2 \quad (7.5)$$

흡착이 물리적인 흡착에 국한된 경우는 증기의 응축열과 비슷한 크기이다.

질소의 경우:

응축열(heat of condensation)은  $-6 \text{ KJ mol}^{-1}$  이다. 질소가 철에 흡착될 때의 열은  $-10 \text{ KJ mol}^{-1}$  이고, 흑연에 흡착될 때의 열은  $-12 \text{ KJ mol}^{-1}$  이며,  $\text{TiO}_2$ 에는  $-14 \text{ KJ mol}^{-1}$  이다.

화학적으로 철에 흡착되는 경우에는  $-150 \text{ KJ mol}^{-1}$ 로 화학결합과 비슷한 크기이다.

# Solid Surfaces – Adsorption at S-V interface

## Energetic Consideration: Physical Adsorption vs Chemisorption

### Diffusion controlled reaction

**Capillary condensation**과 같은 복잡한 요인이 없다면, 물리적인 흡착은 활성화 에너지가 없다. **diffusion controlled reaction**(확산에 의하여 결정되는 반응)으로 **vapor**가 표면에 도달하면 반응이 완결된다고 보면 된다. 가역과정이고, 순간적으로 평형에 도달한다.

### Multilayer process

가용한 표면에 국한되지 않고, 쌓여있는 층위에 또 여러 층을 쌓을 수 있다. 포화 상태가 되면 흡착과 응축을 구분하기 어렵게 된다. (그림 7.7)  
물리적 흡착이 **multilayer** 과정이라는 것이 수학적 모사나 해석에 상당히 중요하게 작용한다.

# Solid Surfaces – Adsorption at S-V interface

## Energetic Consideration: Physical Adsorption vs Chemisorption

### Multilayer process

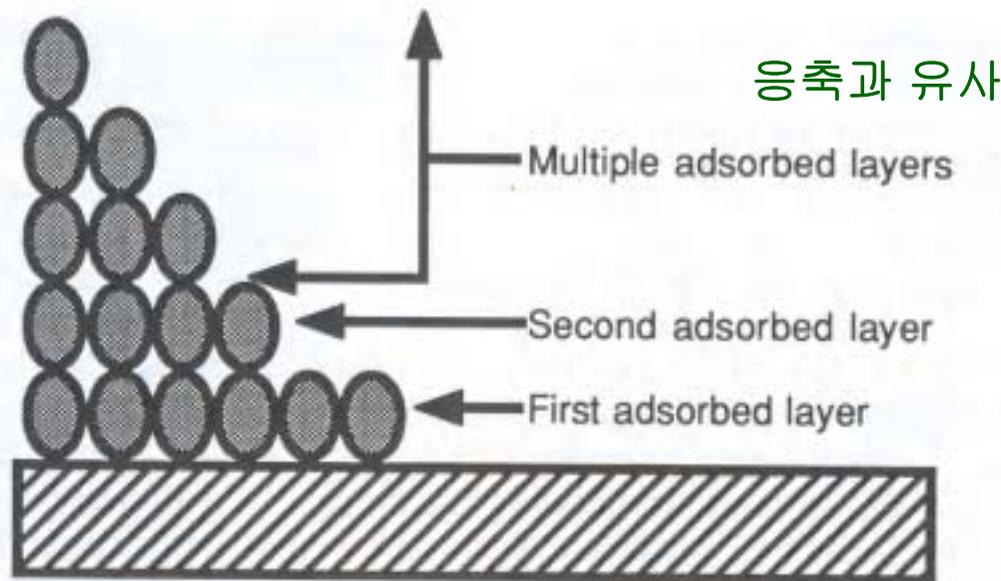


Figure 7.7. Multilayer adsorption on a solid surface. The first layer may be physically adsorbed or chemisorbed. Subsequent layers will be physically adsorbed only.

## Energetic Consideration: Physical Adsorption vs Chemisorption

화학적 흡착

흡착된 분자와 고체 표면과 특정한 상호 작용을 하는 것으로, 높은 흡착열을 낸다.

단분자 층에 국한된다.

활성화 에너지가 필요 - 물리적인 흡착보다 천천히 일어난다.

**Hysteresis** 를 보여 준다. - 과정이 가역적이 아닐 가능성이 크다.

# Solid Surfaces – Adsorption at S-V interface

## Energetic Consideration: Physical Adsorption vs Chemisorption

두 process를 비교한 diagram의 의미를 살펴보자.

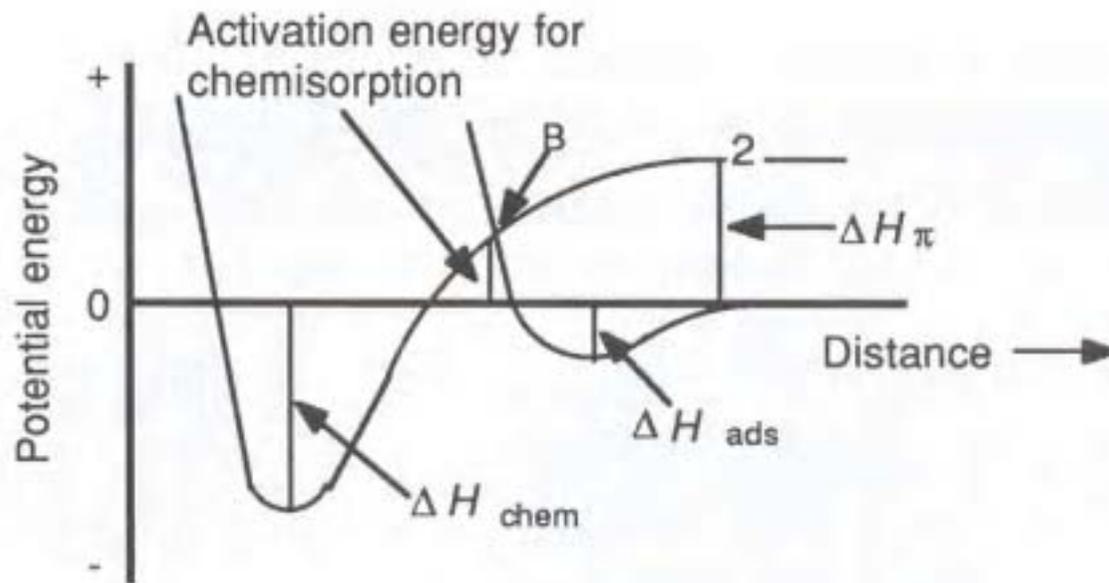


Figure 7.8. Schematic illustration of the energetic differences between physical adsorption and chemisorption.

# Solid Surfaces – Adsorption at S-V interface

## Energetic Consideration: Physical Adsorption vs Chemisorption

물리적 흡착 (curve 1)

먼거리: **no interaction**

근거리: **attraction due to van der Waals interaction**

**energy minimum : heat of adsorption ( )**

인접: **repulsion b/w electron clouds.**

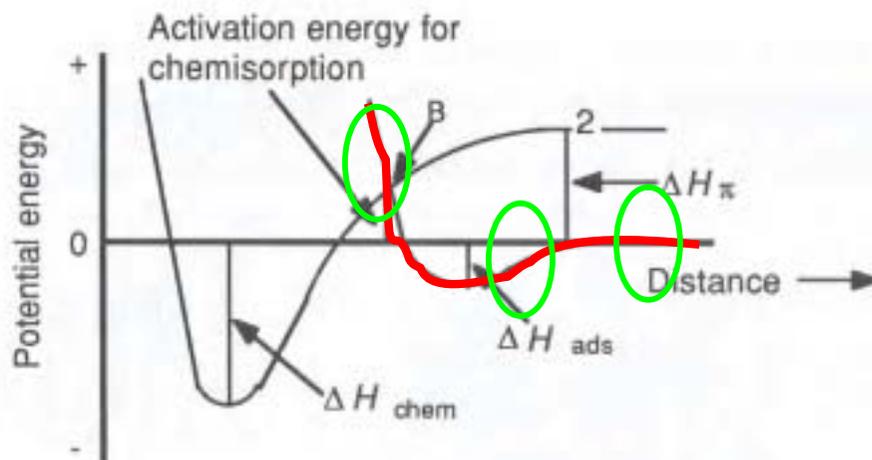


Figure 7.8. Schematic illustration of the energetic differences between physical adsorption and chemisorption.

# Solid Surfaces – Adsorption at S-V interface

## Energetic Consideration: Physical Adsorption vs Chemisorption

### 화학적 흡착(curve 2)

먼거리: 화학적 흡착이 일어나기 위한 화학적 변화를 갖고 있어야 한다.

분자 ( $A_2$ )가 화학 반응을 하기 위하여  $\pi$ 결합을 무너뜨려야 한다면, 시작점이 결합이 부수어진 상태가 된다. ( $\Delta H_{\pi}$ )만큼 위에서 출발  
다른 말로 한다면, 여기 된 상태로 보면 된다.  $A_2^*$

근거리: 물리적인 흡착보다 **energy minimum**이 깊다. ( $\Delta H_{chem}$ )의 양이 크다. 물리적인 흡착보다 근거리에서 이루어진다.

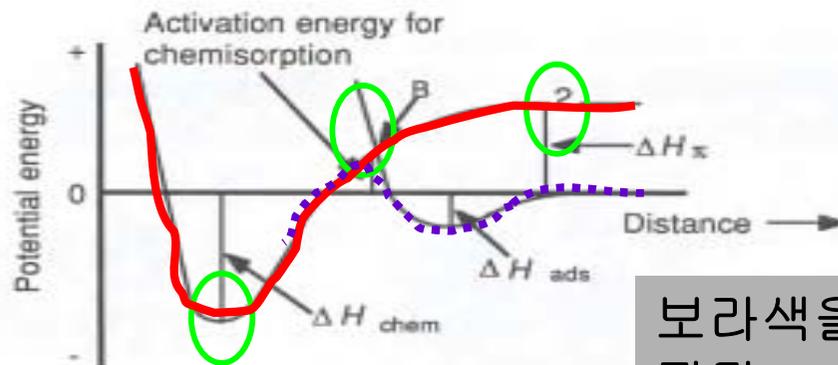


Figure 7.8. Schematic illustration of the energetic differences between physical adsorption and chemisorption.

보라색을 따라서 화학적 흡착이 이루어진다.

# Solid Surfaces – Adsorption at S-V interface

## Energetic Consideration: Physical Adsorption vs Chemisorption

### 물리적-화학적 흡착의 관계

두 흡착이 서로 관계가 없다면, 활성화 **energy**가 매우 높을 것이고, 심한 반응조건이 요구되어진다.

상호 협조적인 경우 그림에서 보는 바와 같이 물리적인 흡착이 화학적인 흡착의 활성화 **energy**를 낮추어서 반응을 쉽게 일어나게 한다.

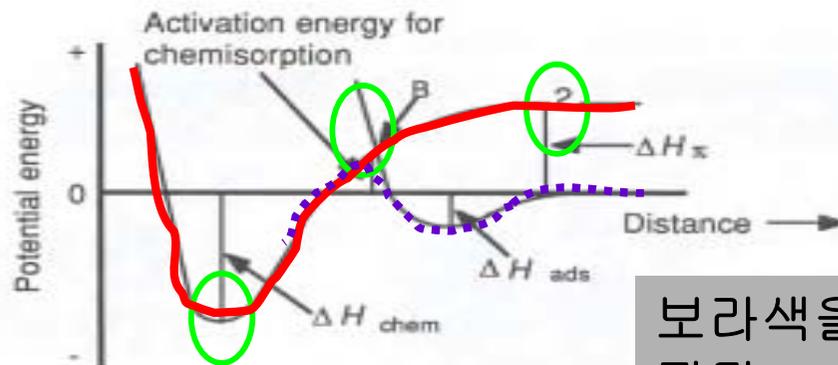


Figure 7.8. Schematic illustration of the energetic differences between physical adsorption and chemisorption.

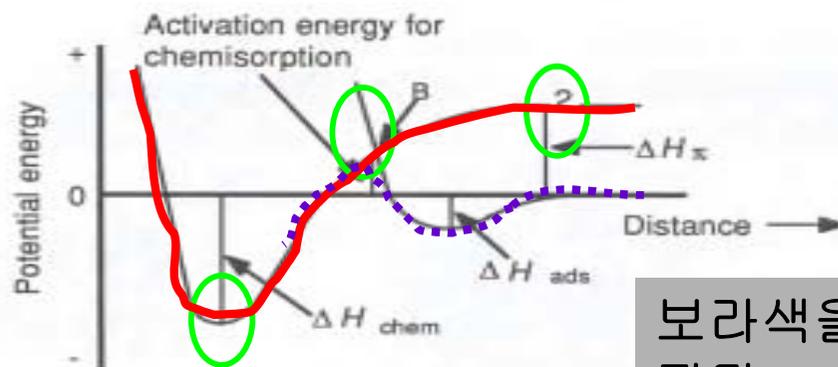
보라색을 따라서 화학적 흡착이 이루어진다.

# Solid Surfaces – Adsorption at S-V interface

## Energetic Consideration: Physical Adsorption vs Chemisorption

반응 경로

물리적인 흡착 (**curve 1**) → 화학적 activation (예:  $\pi$ 결합이 깨짐) (**1**)  
→ 활성화 에너지 넘고 (**1**) → 화학적 반응으로 안정화 (**2**)



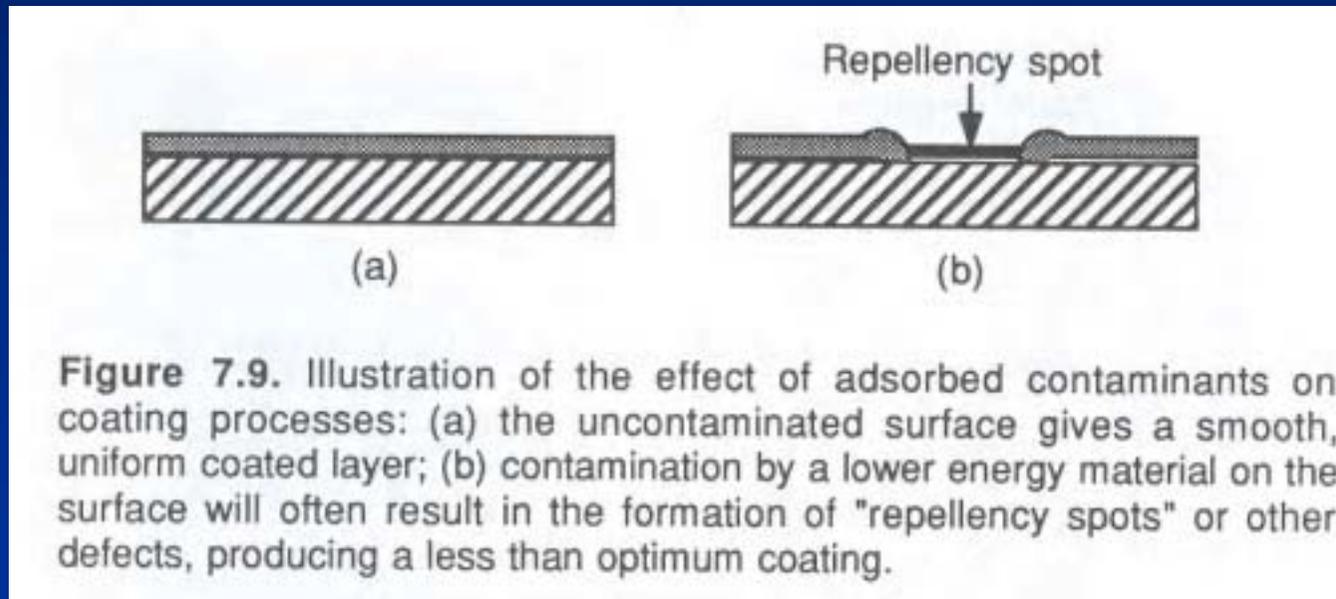
보라색을 따라서 화학적 흡착이 이루어진다.

## Solid Surfaces – Adsorption at S-V interface

### Energetic Consideration: Physical Adsorption vs Chemisorption

예) Si surface에 photoresist coating

유기물 등이 표면에 남아 있으면, coating이 고르게 되지 않아서, microcircuit 제작을 할 수 없게 된다. 선 폭이 매우 좁기 때문에 고르게 도포되지 않으면 문제가 발생한다.



## Chemisorption and Heterogeneous Catalysis

어떤 분자가 표면에 흡착이 되면, 전자 구조의 변화와 함께 화학적인 성질이 변하게 된다. 또한 2차원 공간에서 두 분자가 흡착이 된 경우에는 공간적으로도 가깝기 때문에 반응이 쉽게 일어날 수 있다.

기체가 고체 표면에 흡착이 되어서 일어나는 반응은 너무나 많다. 그 중에서 몇 가지 유형만 소개하면 아래와 같다.

**combination: hydrogen + alkene → alkane**

**decomposition: ethanol → ethylene + water**

**isomerization: n-alkane → branched alkane**

**polymerization: ethylene → polyethylene**

**photolytic reaction**

**photosynthetic reaction**

## Chemisorption and Heterogeneous Catalysis

다음과 같은 기초적인 사항들을 고려하여야 전체적인 그림을 알 수 있다.

- 1) 초기 물리적 흡착
- 2) 흡착된 물질의 표면에서의 확산
- 3) **chemisorption process** (예: 결합 끊김, 등)
- 4) 흡착된 물질 사이에서의 반응
- 5) 생성물의 탈착(**desorption**)

촉매반응에서 위의 일부 또는 전부가 이루어진다.  
이 과정 중 하나가 속도 결정 단계이다.

# Solid Surfaces – Adsorption at S-V interface

## Chemisorption and Heterogeneous Catalysis

가상적인 불균일 산화 반응을 생각해 보자.



산화제는 산소이다.

이를 단계별로 나타내면 다음과 같다.



일단 산소 원자가 형성되면, 흡착된 A분자와 만나서 반응을 하게 된다.

이 과정에서 표면확산이 필요하고 반응속도 상수는  $k_4$ 가 된다. 산소 원자와 A분자와의 반응에도 반응 상수  $k_5$ 가 있게 된다. 반응을 위해서는 빈 공간이 필요하게 되고, 이 공간을 위하여 반응 생성물 AO가 탈착되어야 한다. ( $k_6$ )

각각의 과정을 하나 하나 살펴야 하지만, 이 과정이 서로 얽혀있기 때문에 이 과정들을 이해하는 것은 상당히 어렵다.

화학적 흡착과 불균일 촉매반응은 고체-액체 계면에서도 가능하다.

이 경우에는 solvation과 solvent desorption과정이 들어가서 더욱 복잡하다.

## Catalytic Promoter and Poisons

반응을 촉진시키는 것을 **Promoter**(촉진제)라 부르고,  
반응을 못하게 하는 것을 **Poison**(저해제, 촉매독)라 부른다.

### Promoter

촉진제가 어떻게 작용하여 반응에 필요한 전자의 배치를 갖는 표면을 형성하는지는 알기가 어렵다. 예를 들면 **iron-iron oxide**가 **Haber ammonia** 합성에 있어서 촉매로 작용하는데 소량의 **aluminum oxide**와 **potassium oxide**가 촉매제로 작용한다. 이 촉매제 중 한 개만 있으면, 촉매제로의 역할을 거의 안 한다.

## Poison

이런 물질들은 촉매 자리에 매우 단단히 붙어서 반응을 저해하게 한다.

이러한 물질 중 가장 유력한 것들이 황을 포함하는 물질로, **thiol**이나 **thioether**를 들 수 있다.

자동차의 **catalytic converter**의 경우에도 탈황이 안된 기름을 쓰게 되면 망치게 된다.

저해제도 유용하게 쓰일 수 있다. **catalytic hydrogenation**의 경우에 **catalyst**를 선택적으로 **poisoning**시켜서 원하는 반응만 이루어지게 하고, 다른 가능한 반응은 막아주는 일을 한다.

# Solid Surfaces – Adsorption at S-V interface

## Solid-Vapor Adsorption Isotherms

19세기에서부터 알려지기 시작하였다. 1814년 흡착된 gas의 양은 표준 조건에서(room temp. atm pressure) 응축하는 능력에 비례한다.



고체에 기체가 흡착이 되면 열이 나온다는 사실이 알려지게 되었다. 근세에 들어오면서, 정량적인 실험을 통하여 나타난 결과들을 해석해 보면, 흡착이 간단하지 않고 특정한 계에서는 특정한 형태의 흡착이 이루어진다는 것이 밝혀졌다.

어떤 system에서는 완전히 가역적이거나, 어떤 system의 경우에는 평형에 접근하는 방향에 따라 다른 형태를 보여주는 hysteresis를 나타낸다. 온도와 압력 특성도 흡착되는 기체의 양과 관련이 있다는 결과도 나왔다.

어떤 실험에서는 흡착되는 기체와 탈착되어 나온 기체가 다르다는 결과도 있다.

## Solid-Vapor Adsorption Isotherms

일정한 온도(**T**)에서 고체 위에 흡착되는 기체의 양(부피, **V**)와 기체 압력(**P**)와는 일정한 함수 관계가 있을 때 이것을 **adsorption isotherm**이라 한다. 일정한 압력에서 **V**와 **T**와의 관계는 **isobars**라 하며, 일정한 **V**에서 **T**와 **P**의 관계는 **isosteres**라 부른다.

실험적으로 가장 얻기 쉬운 것이 **isotherm**이다.

흡착열을 알려고 할 때에 **Clausius-Clapeyron**식을 사용하고, 이때에 **isosteres**가 쓰인다. 온도에 따라서 흡착 곡선이 변하기 때문에, 이 또한 문제가 된다.

## Classification of Adsorption Isotherms

흡착 등온식이 유용하게 사용되기 위해서는 흡착과정에서 일어나는 모든 현상을 고려한 것이다. 흡착에 있어서

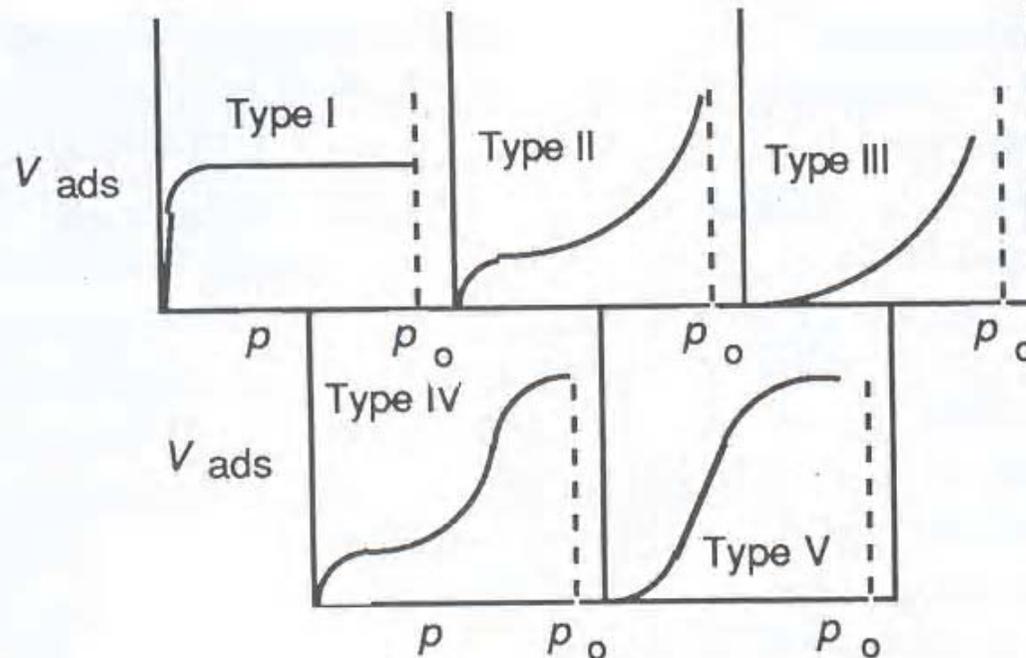
- 농도가 낮게 흡착되었을 경우
- 흡착이 많이 되어 있는 경우
- 여러 층으로 흡착되어 있는 경우
- 화학적 흡착이 진행된 경우
- **Capillary condensation**이 된 경우

**five isotherms** 가장 중요하다.

**Langmuir, Freundlich, and Brunauer-Emmett-Teller(BET) isotherms**에 대해서만 수식 전개할 예정

# Solid Surfaces – Adsorption at S-V interface

## Classification of Adsorption Isotherms



**Figure 7.10.** Schematic illustration of the shapes of the five principle types of adsorption isotherms.

# Solid Surfaces – Adsorption at S-V interface

## Type I isotherm

### Langmuir Type

초기에 빠르게 흡착, 일정 값에 이르면 더 이상 흡착이 늘어나지 않는다.

한계치가 존재하는 것은 **monolayer**를 다 형성했다는 것을 의미.

화학적 흡착의 경우에 대부분 이와 같은 단분자 층 형성.

흡착물과 흡착제가 강한 비선택적인 강한 상호작용을 하고 흡착물 간은 약한 상호작용을 하는 경우에 관찰

고체가 매우 작은 구멍(**micropore**)이 있는 경우에도 이와 같은 흡착이 발견

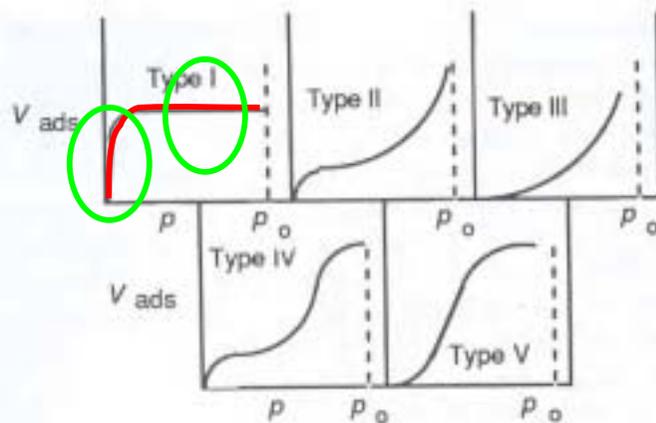


Figure 7.10. Schematic illustration of the shapes of the five principle types of adsorption isotherms.

# Solid Surfaces – Adsorption at S-V interface

## Type II isotherm

**non-porous solid**에 흡착되는 경우에 전형적인 흡착이다.

**Type I**과는 달리 흡착되는 분자간의 상호 작용이 강하여, 다층(**multilayer**)을 형성할 때 보이는 흡착 곡선이다.

처음에 빨리 자라는 부분이 **Type I**과 같은 **monolayer** 형성이고 **B**점에 도달하게 되면, 단분자 층이 다 형성되고, 이후에는 다층 구조를 이루게 된다.

**Type II**는 미세 구멍이 있는 고체에도 적용될 수 있다. 처음에는 표면이 덮이거나 **capillary condensation**에 의하여 **pore**가 채워진다. 이후 **multilayer**를 형성한다.

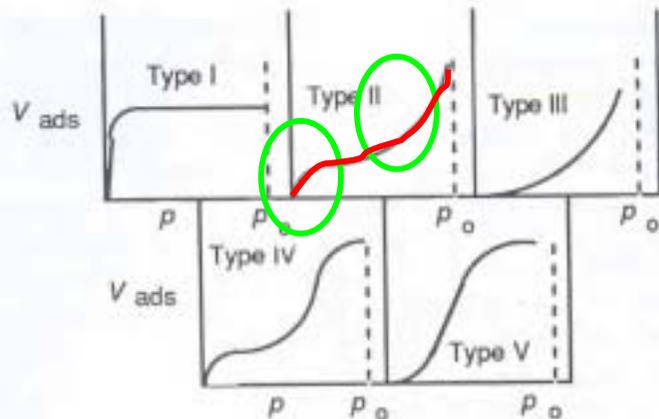


Figure 7.10. Schematic illustration of the shapes of the five principle types of adsorption isotherms.

# Solid Surfaces – Adsorption at S-V interface

## Type III & V isotherm

이 경우는 **adsorbate** 분자간의 상호작용이 매우 강한 경우이다.

이런 **isotherm**은 흔하지 않다.

이 경우 **gas**의 흡착이 **monolayer** 형성 전까지는 매우 천천히 일어나고, 이후 분자간의 상호작용이 강하기 때문에 급속히 흡착이 이루어진다.

다른 표현을 쓰자면, **autocatalytic process**라고도 볼 수 있다.

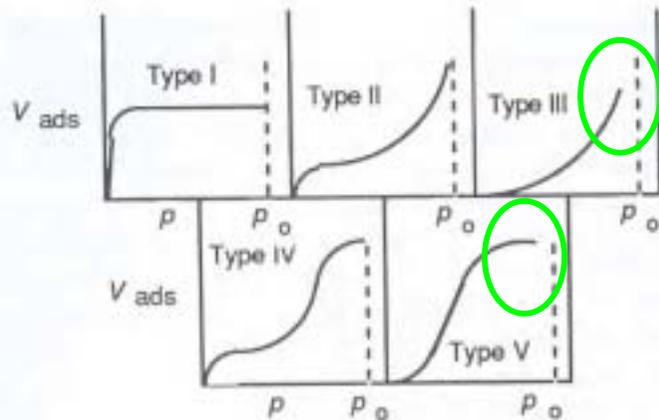


Figure 7.10. Schematic illustration of the shapes of the five principle types of adsorption isotherms.

# Solid Surfaces – Adsorption at S-V interface

## Type IV isotherm

Type II와 유사한 흡착 곡선이다. – 두 번 흡착 후

pore를 갖고 있는 porous 고체에서의 흡착곡선이 이러한 유형이다.

처음에 monolayer를 형성하고, 그 capillary condensation으로 pore들이 채워진다.

일단 이 과정을 끝으로 흡착이 완료된다. 즉 multilayer를 형성하지 않는다.

이 이외에도 많은 종류의 흡착 곡선이 있을 수 있다.

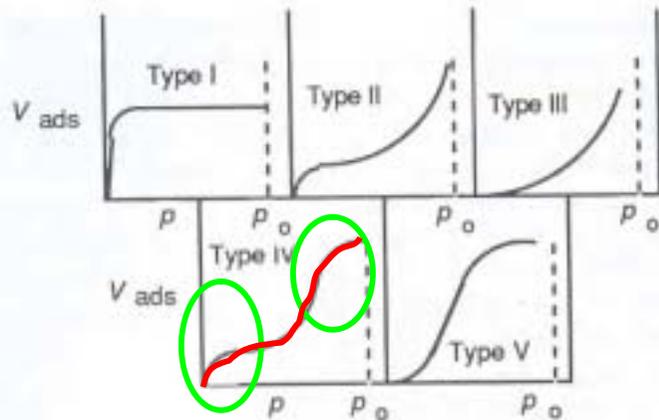


Figure 7.10. Schematic illustration of the shapes of the five principle types of adsorption isotherms.

# Solid Surfaces – Adsorption at S-V interface

## The Langmuir Isotherm

가장 간단하고, 유용하게 적용된다.

많은 약점이 있으나, 유용성이 그 약점에 비하여 능가한다.

가정:

단분자 층으로 덮여 있다.

흡착이 국지적이다. (i.e.: 특정 흡착자리에 특정 분자가 상호 작용 및 위치함)

흡착열은 흡착된 물질의 양에 관계없다

**Langmuir** 접근법은 흡착과 탈착의 속도론적 모델이다.

흡착 속도 (속도 상수  $k_A$ )는 흡착물의 압력 ( $P$ )와 흡착되지 않는 흡착자리 ( $N-n$ )에 비례한다.

- $N$ 은 표면 전체 흡착할 수 있는 자리,  $n$ 은 흡착된 자리.

탈착 속도 (속도 상수  $k_D$ )는  $n$ 에 비례한다.

# Solid Surfaces – Adsorption at S-V interface

## The Langmuir Isotherm

평형에서 흡착속도와 탈착 속도가 같으므로,

$$K_A p(N-n) = k_D n$$

entropy 영향을 무시하면, 평형상수는  $K_{eq} = k_A/k_D$ 임

$$K_{eq} = n/p(N - n) = \exp(-\Delta H^\circ/RT) \quad (7.6)$$

여기서  $\Delta H^\circ$ 는 온도  $T$ , 표준 압력  $P_{st}$ 에서의 흡착열이다.  
주어진 시간에서 흡착된 자리의 분률  $\theta$ 는

$$\theta = n/N \quad (7.7)$$

따라서 식 7.6은 다음과 같이 쓰여질 수 있다.

$$\theta = K_{eq} p / (1 + K_{eq} p) \quad (7.8)$$

# Solid Surfaces – Adsorption at S-V interface

## The Langmuir Isotherm

또는

$$\theta = p / (p + K_{eq}^{-1}) = p / [p + P_{st} \exp(\Delta H^{\circ} / RT)] \quad (7.9)$$

Langmuir식이 유용한 것은 다음과 같이 선형으로 표현되기 때문이다.

$$n^{-1} = N^{-1} + (K_{eq} N p)^{-1} \quad (7.10)$$

$n^{-1}$ 을  $p^{-1}$ 에 대하여 **plot**하면 선형이고 기울기와 절편에서  $K_{eq}$ 와  $N$ 을 구할 수 있다.

만약 식이 선형이 아니면, 흡착모델을 의심.

# Solid Surfaces – Adsorption at S-V interface

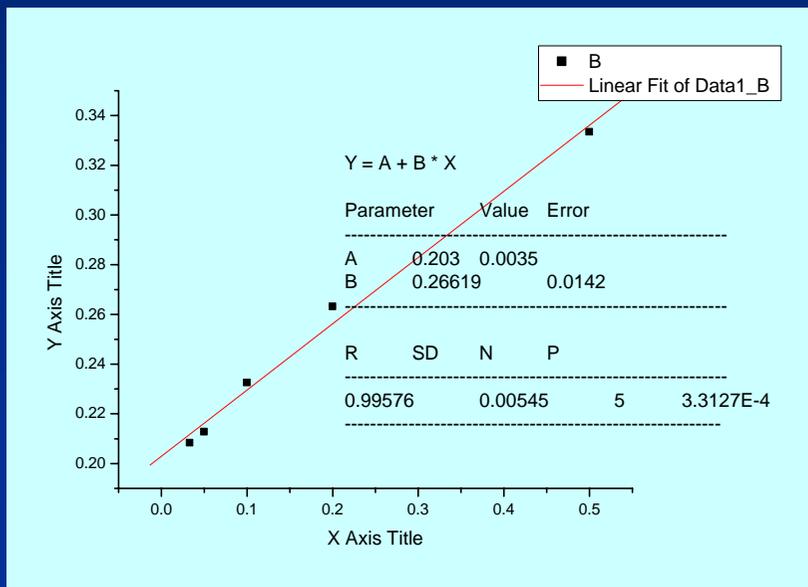
## The Langmuir Isotherm

The adsorption of ethyl chloride on a sample of charcoal at 0°C and at several different pressure is

P, cm Hg	2	5	10	20	30
Grams adsorbed	3.0	3.8	4.3	4.7	4.8

Using the Langmuir isotherm, determine the fraction of the surface covered at each pressure.

p (cm)	m	1/p	1/m
2	3	0.5	0.333333
5	3.8	0.2	0.263158
10	4.3	0.1	0.232558
20	4.7	0.05	0.212766



절편 : 0.203

Slope: 0.267

$$1/(4.93 \times K) = 0.267, \quad K = 0.759$$

# Solid Surfaces – Adsorption at S-V interface

## The Langmuir Isotherm

앞의 graph에서 y 절편과 기울기로 부터 K 값을 구할 수 있다.

$$\theta = p/(p + K_{eq}^{-1}) = 2/(2 + 1.32) = 0.6$$

(p;θ); (2;0.60) (5;0.791) (10;0.883) (20;0.938) (30;0.957)

If the area of the ethyl chloride molecule is  $10\text{\AA}^2$  , what is the area of the charcoal?

$$5.01 \text{ g} / (64.5 \text{ g/mol}) \times (6.023 \times 10^{23} \text{ molecules/mol}) \times 10 \times (10^{-8} \text{ cm})^2 = 4.64 \times 10^7 \text{ cm}^2$$

# Solid Surfaces – Adsorption at S-V interface

## The Langmuir Isotherm

속제:

**By considering the derivation of the Langmuir isotherm on the basis of a chemical reaction between the gas and the surface,**

**Show that if a diatomic gas is adsorbed as atoms on the surface, then**

$$\theta = K^{1/2} p^{1/2} / (1 + K_{eq}^{1/2} p^{1/2})$$

## Solid Surfaces – Adsorption at S-V interface

### The Freundlich Adsorption Isotherm

중간 정도의 압력에서 적용되기 쉽다.

$$V = kp^{1/a} \quad (7.11)$$

$V$ 는 흡착 된 **gas**의 부피,  $k$ 와  $a$ 는 상수 ( $a$ 는 대부분 1보다 크다)

**log**를 취하면

$$\ln V = \ln k + \frac{1}{a} \ln p \quad (7.12)$$

$\ln V$ 를  $\ln p$ 에 대하여 **plot**하면, 선형임.

이식은 흡착열이 일정하지 않고, 지수함수 적으로 흡착이 될 수록 늘어난다는 가정 하에서 출발하였다. 물론 **Langmuir**의 가정보다 실제에 가깝다고 본다.

## Solid Surfaces – Adsorption at S-V interface

### The Freundlich Adsorption Isotherm

The number of cubic centimeters of methane, measured at STP, adsorbed on 1 g of charcoal at 0 °C and several different pressures is

P, cm Hg	10	20	30	40
Grams adsorbed	9.75	14.5	18.2	21.4

Plot the data using the Freundlich isotherm and determine the constants  $k$  and  $1/a$ .

$$\ln V = \ln k + \frac{1}{a} \ln p \quad (7.12)$$

## Solid Surfaces – Adsorption at S-V interface

### The Brunauer-Emmett-Teller (BET) Isotherm

흡착이 단층으로 이루어진다는 것이 비현실적인 경우가 많다.

여러 층으로 이루어진다면, 첫 층은 흡착이고, 둘째 층부터는 **condensation**에 가깝다.

흡착물간의 상호작용이 흡착물과 흡착제와의 관계보다 매우 약한 경우에만 단층.

첫 층의 경우에 흡착열을  $\Delta H_A$ , 그 이후에 쌓인 층은 응축열,  $\Delta H_L$

**BET**식을 유도하지는 않지만, 최종식은

$$p/[V(p_o - p)] = 1/V_m c + [(c-1)p/V_m c p_o] \quad (7.13)$$

여기서  $V$ 는 **STP**에서 흡착된 증기의 부피,  $V_m$ 은 **STP**에서 단분자 층의 용량(**capacity**),  $p$ 는 기체의 부분압,  $p_o$ 는 포화 증기압이다.

$$c = \exp[(\Delta H_A - \Delta H_L)/RT] \quad (7.14)$$

### The Brunauer-Emmett-Teller (BET) Isotherm

**BET Isotherm**은 자주 접하게 되는 **Type II isotherm**을 해석하기 위하여 개발

(극성 표면에 질소, **Ar**, **He** 등의 불활성 **gas** 흡착일 때 나타남 (**c ~100**))

이식이 단분자 층만으로 흡착이 끝나는 경우에는 **Langmuir isotherm** 형태로 된다.

( $\Delta H_A \gg \Delta H_L$ )

흔하지 않지만, 첫 층의 흡착열이 다음 층의 흡착열보다 작은 경우인

**Type III isotherm**도 (eg, **c < 1**) 설명 가능.

# Solid Surfaces – Adsorption at S-V interface

## Surface Areas from the BET Isotherm

**BET isotherm**의 가장 큰 유용성은 잘게 부수어진 고체에의 흡착에서 표면적을 계산할 수 있다는 것이다. 이 정보는 불균일 촉매의 개발이나, 흡착을 통한 분리에 상당히 유용하게 적용될 수 있다.

### BET식의 가정

**BET**식은 다층 흡착을 다루고 있으나, 다음과 같은 가정에 있어서 문제가 발생할 요지가 항상 있다.

- 1) 흡착된 분자간의 평면적인 상호작용 (**lateral interaction**)이 없다.
- 2) 흡착열이 일정하다.
- 3) 고체 표면이 균일하다.

그러나, 압력  $p$ 가  $0.05 p_0$ 와  $0.35p_0$ 에서는 좋은 결과를 보여준다.

### 적용 압력 조건-주의점

흡착곡선이 **hysteresis**를 보이거나 (**porous solids**의 경우),  $V_m$ 에 해당되는 **B**점을 정확히 알 수 없는 경우에는 매우 조심을 하여야 한다.

## Solid Surfaces – Adsorption at S-V interface

### Surface Areas from the BET Isotherm

$V_m$ 을 계산하면, 표면적을 알 수 있다.

앞서 기술한 압력 조건 하에서,  $p/[V(p_0-p)]$ 는  $p/p_0$ 에 대하여 직선적으로 변함

기울기  $S = (c-a)/V_m c$ , intercept  $l = 1/V_m c$ 을 얻고 이를 통하여 고체의 monolayer capacity  $V_m$ 와 specific 표면적  $A_s$ 을 얻게 된다.

$$V_m = 1/(s + l) \quad (7.15)$$

$$A_s = V_m k / \text{sample weight} \quad (7.16)$$

$$k = NA / M_v \quad (7.17)$$

$N$ 은 Avogadro수,  $A$ 는 흡착된 기체 한 분자에 대한 면적,  $M_v$ 는 기체의 gram 분자 부피 (22.400L at STP)

# Solid Surfaces – Adsorption at S-V interface

## Surface Areas from the BET Isotherm

**BET**식을 이용한 표면적 계산에 가장 많이 쓰이는 기체가 질소이다.

액체질소 온도(**77K**)에서 분자 당 유효 면적이 **0.162 nm<sup>2</sup>**이다. 질소는 잘 정의된 **B** 값을 주면서도 (ie.  $-\Delta H_A \gg -\Delta H_L$ ) **c**값이 크지 않아서 흡착이 국지적이지 않다.

**Argon**도 좋은 기체이다. (**A= 0.138 nm<sup>2</sup>**)      **krypton**은 (**A= 0.195 nm<sup>2</sup>**)

이 값들이 알려져 있는 기체들을 사용하면 된다.

이 값은 표면적을 알고 있는 고체를 이용하여 얻어낸다.

다른 기체를 사용할 경우에는 흡착이 국지적으로 첫 번째 층에만 이루어지지 않는가 하는 문제를 정확히 살펴야 한다.

# Solid Surfaces – Adsorption at S-V interface

## Capillary Condensation

**hysteresis**를 보인다거나, **microporous**한 표면의 문제점들을 앞서 종종 기술하였다. 이러한 문제들을 **capillary** 현상과 **Kelvin**식으로 설명할 수 있다.

액체가 **capillary**벽을 적시게 되면 계면의 모양이 오목형이 된다. 평평한 표면에서의 계면이 볼록 형이라면, 이보다 적은 증기압을 보여주게 된다.

**Kelvin** 식에 의하면

$$RT \ln p / p_o = -\sigma v (1/r_1 + 1/r_2) \quad (7.18)$$

여기서 **v**는 응축된 흡착물의 **molar** 부피이다. **r**은 **capillary** 구멍 직경

## Capillary Condensation

일반적인 경우 보다 낮은 부분압에서 응축이 일어나게 된다.

계속 흡착이 일어나면, **capillary**가 채워지면,  $r_1$ 이 **pore**의 크기가 되고,  $1/r_2$ 는 0이다.

주어진 압력에서, 응축된 액체의 접촉각이 작거나 0이면, **capillary rise**가 매우 커서 일정크기 이하의 **pore**는 다 채워진 후 큰 것들이 채워지게 된다.

실제적으로는 이런 순서로 채워지지는 않을 것이다. 즉 커다란 **pore**도 첫 층이 입혀질 것이기 때문이다.

**pore** 직경도 채워지고 나면 달라질 수 있을 것이다.

채워진 **pore**안의 **meniscus**도 꼭 **hemispherical**하지는 않을 것이다.

# Solid Surfaces – Adsorption at S-V interface

## Capillary Condensation

### Desorption

radii의 곡률이  $r_1 = r_2 = r$ 와 같이 될 것이다. 응축된 액체 위에 있는 기체의 증기압이 흡착될 때의 증기압보다 적을 것이다. 따라서 먼저 채워진 조그만 **pore**가 가장 늦게 비워질 것이다. 따라서 그림 7.11에서 보는 바와 같이 **hysteresis**를 보여 줄 것이다.

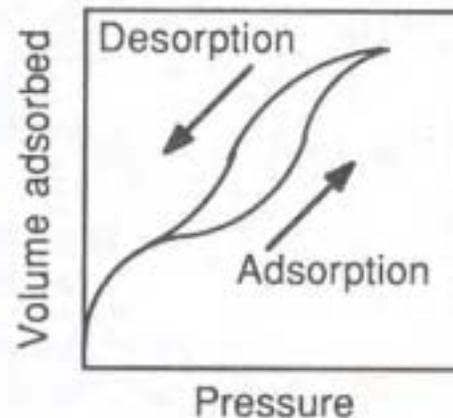


Figure 7.11. Typical shape of an adsorption isotherm showing a hysteresis loop due to capillary condensation in pores.

# Solid Surfaces – Adsorption at S-V interface

## Capillary Condensation

Kelvin의 식은 pore가 유사한 크기의 원통형으로 가정하였다. ( $r_1 = r_2 = r$ )

실제로는 서로 연결되어 있을 수도 있고, 완전히 막혀있을 수도 있다. 이들을 모두 고려하면, 아무런 일도 할 수 없다.

그림7-12에서 보듯이 입구가 열려 있는 경우에는 출입이 자유롭고 가역적인 흡착이 이루어질 수 있고 **hysteresis**를 적게 보여주게 되나, **ink병** 모양인 경우에는 흡착은 안쪽, 탈착은 바깥쪽 직경에 의존하게 되어 **hysteresis**가 크게 된다.

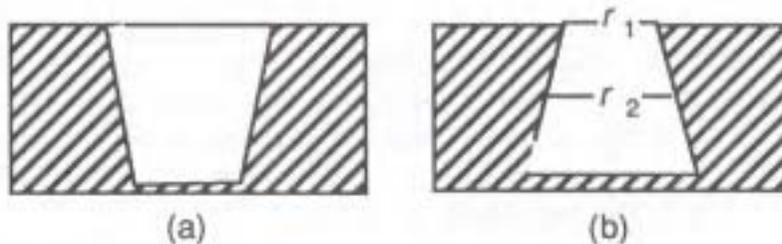


Figure 7.12. Pore shapes and their effect on capillary condensation and hysteresis: (a) for V-shaped pores hysteresis will be minimal since the capillary pressure will always be such that the pores fill and empty at essentially the same rates; (b) for "ink-bottle" pores in which the radius of the mouth,  $r_1$ , is less than that of the main body of the pore,  $r_2$ , the pores will fill up faster than the general rate of adsorption and empty more slowly, thus giving rise to the observed hysteresis.