

## 다분자층 흡착과 BET 흡착식의 통계 역학적 고찰

임 경 희<sup>†</sup>

중앙대학교 공과대학 화학공학과  
(2006년 4월 4일 접수 ; 2006년 11월 30일 채택)

### A Statistical-Mechanical Study on Multilayer Adsorptions and the BET Adsorption Equation

Kyung-Hee Lim<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea  
(Received Apr. 4, 2006 ; Accepted Nov. 30, 2006)

**Abstract** : Multilayer adsorptions and BET adsorption are analyzed statistical-mechanically. Which ensemble is selected for the analysis is unimportant, because each ensemble yields the same results. However, the amount of mathematical manipulations and the matter of convenience vary from ensemble to ensemble. Hence, multilayer adsorptions and BET adsorption are examined using a canonical and a grand canonical ensembles, and an ensemble of subsystems. Also, the characteristics of multilayer and BET adsorptions are delineated.

**Keywords**: adsorption, BET adsorption equation, statistical mechanics, multilayer adsorption, ensemble.

#### 1. 서 론

흡착(adsorption)은 서로 다른 두 개의 평형상이 접촉하고 있을 때 경계면 또는 계면에서 성분들의 농도가 벌크 상의 조성과 다른 것을 말한다[1]. 그러므로 액상과 기상에서는 이 경계면 또는 계면이 비교적 두꺼우나 고체상과 기체상 사이의 계면 또는 고체상과 액체상 사이의 계면은 매우 얇다[2-4].

흡착은 계면의 성질을 좌우하는 기본적인 현상이다. 촉매 또는 비균질(heterogeneous) 물질의 표면을 이용하여 화학 반응을 일으키거나 유용한 물질을 분리하는데 흡착이 오래 전부터 이

용되어 왔다[5]. 흡착은 콜로이드 계면 과학에서는 아주 중요하고 기본적인 현상이므로 이를 이해하지 않고서는 콜로이드 계면 현상을 깊이 고찰하기 힘들다. 계면의 자유 에너지인 표면 장력 또는 계면 장력은 계면에서의 분자의 흡착에 기인하며, 특히 계면활성제와 같은 양친매성 물질의 농도가 증가하면 계면 장력이 감소하는 현상도 흡착으로 설명된다[6,7].

흡착에 대한 이론은 랭뮐어 흡착식(Langmuir adsorption equation)[I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361 (1918)]이 가장 유명하다. 이것은 단분자층이 흡착제 표면에 흡착한 경우를 설명하는 이론이며, 흡착열이 분자로 점유된 표면의 분율에는 의존하지 않는다는 가정에 기초하고 있다[8]. [I. Langmuir의 원 논문은 J.

<sup>†</sup>주저자 (e-mail: khlim@cau.ac.kr)

*Am. Chem. Soc.*, 40, 1361 (1918)임]. 그러나 이러한 가정 때문에 랭뮈어 흡착식은 실제 실험 자료를 잘 설명하지 못하는 경우가 많다. 그러므로 실제적으로 적용될 수 있는 흡착 모델이 요구되며 이와 관련하여 여러 모델이 발표되었는데 그 중의 하나가 BET 흡착식이다. BET는 이 모델의 개발에 공헌한 Brunauer, Emmett, 그리고 Teller의 첫 자를 상징하며, 이들은 이 모델을 1938년에 발표하였다[9]. [원 논문은 S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309 (1938)임].

기체가 고체 표면에 물리적으로 흡착하는 경우에 Fig. 1에 보인 바와 같이 대개 6 가지 그룹으로 분류된다[9]. 흡착된 분자의 양은 흡착제의 무게 당 또는 겉넓이 당 몰 수, 그램 수, 또는 표준 상태의 온도와 압력에서의 부피  $V$ 로 나타낸다. 그리고 입력  $p$ 는 보통 똑같은 온도에서의 포화 증기압  $p^{sat}$ 에 상대적인 압력  $p/p^{sat}$ 로 나타낸다. Type I은 압력이 증가함에 따라 흡착이 포화에 이르는 랭뮈어 형태이며, 포화 흡착에서는 흡착제 표면이 단분자층으로 완전히 덮여있다고 여겨진다. 작은 세공을 갖는 고체, 활성탄, 분자 체(molecular sieve) 제올라이트, 그리고 세공이 있는 산화물 등이 이런 흡착 거동을 나타낸다. Type I은 랭뮈어 흡착식에 의하여 잘 설명되지만 이 거동을 이렇게 부르는 것은 바람직하지 않다. 흡착이 제한받는 것은 흡착제 안의 겉넓이에 의한 것이 아니라 세공(pore)의 부피에 의한 것이기 때문이다.

Type II는 매우 보편적인 흡착 거동이며 의심할 것 없이 다분자층 흡착에 해당한다. Type II에서 압력이 낮을 때에는 type I과 비슷한 거동을 보이나 압력이 중간 크기까지 올라가도 흡착이 포화되지 않고 계속하여 완만하게 증가한다. 이것은 두 번째, 세 번째... 등의 층에서 흡착이 일어나기 때문이다. 점 B에 이르면 흡착제 표면이 완전히 단분자층으로 덮여서 다분자층 흡착이 시작된다.

Type III는 흡착제와 친화력이 매우 좋지 않은 기체가 흡착될 때의 거동이다. 그러므로 초기 기울기는 매우 작다. 그런데 흡착이 일어나면 흡착질/흡착질 서로 작용에 의하여 흡착이 증진되므로 이 경우에는 흡착이라기보다는 비균질 핵생성(heterogeneous nucleation)에 더 가깝다. 흡착제 표면에 있는 불순물이 핵생성을 유

도하기 때문이다.

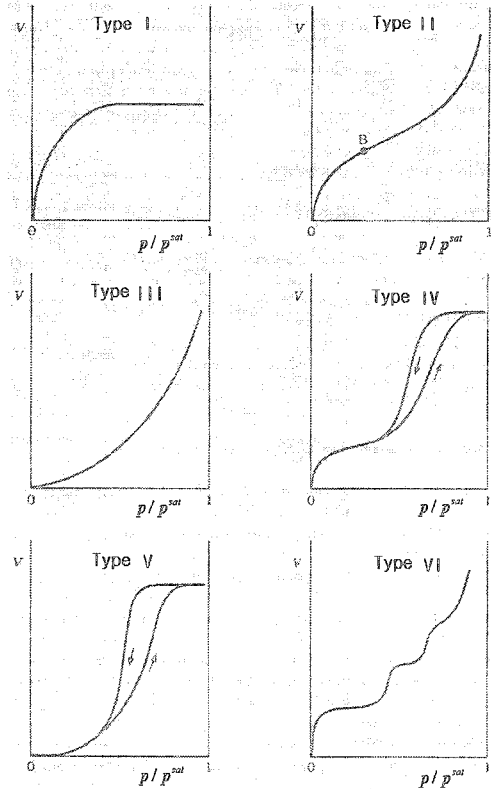


Fig. 1. Types of physisorption of a gas on a solid surface.

Type IV와 V는 이력 곡선(hysteresis loop)으로 특징지어지고, 압력이 포화 압력에 가까워지면 흡착도 포화에 이른다. 이력 거동은 중간 크기의 세공(mesopore) 안에서 모세관 응축(capillary condensation)이 일어나기 때문에 생긴다. Type IV는 type V보다 더 일반적이며, 전자는 type II에, 후자는 type III에 가깝다. 많은 공업용 흡착제는 type IV 거동을 보인다.

계단식 거동을 보이는 type VI는 세공이 없고 표면이 균일한 흡착제의 이상적인 조건에서 관찰된다. 계단의 높이는 원칙적으로는 단분자층의 용량을 의미한다. 이 용량은 대개 두 세층까지는 일정하게 유지된다. 액체 질소 온도에서 흑연 탄소에 아르곤과 크립톤이 흡착되는 경우가 type VI의 가장 좋은 예이다.

이와 같은 6 가지의 흡착 유형 중에서 BET 이론은 type II와 type III 거동을 설명한다. 그

러므로 가장 보편적인 흡착 거동을 설명한다고 볼 수 있다. 이와 같은 이유로 BET 흡착 이론은 중요하게 인식되었으며 이제까지 많이 활용되었다.

본 논문에서는 다원자층 흡착과 BET 흡착 이론을 통계 역학적으로 분석하였다. 통계 역학에서 어떤 모듬(ensemble)을 사용하든지 결과는 마찬가지로이지만 편리함에는 큰 차이가 있다 [10,11]. 그러므로 본 논문에서 정준 모듬(canonical ensemble), 큰 정준 모듬(grand canonical ensemble), 부분 계(subsystem)의 큰 정준 모듬을 이용한 방법을 통해서 BET 흡착식을 유도하고 비교하였으며 통계 역학적 분석에서 모듬의 선택이 중요함을 보이기도 하였다.

## 2. 이론

### 2.1. 정준 모듬(Canonical Ensemble)에 의한 식

#### 2.2.1. 무한개의 층에 흡착된 분자

다층 흡착에서 흡착제의 표면은 독립적이고 구별되며 동등한  $N_{LT}$  개의 격자 위치(site)로 이루어져 있으며 각 격자 위치에는 얼마든지 많은 분자들이 점유될 수 있다 (Fig. 2 참조). 그러므로 각 격자 위치에 흡착된 분자 수를  $s$  라 하면  $s = 0, 1, 2, 3, \dots$  이다. Fig. 2에는 분자가 전혀 흡착되지 않은  $s_0$ , 단분자층으로 덮인  $s_1$ , 두 층으로 흡착된  $s_2$  등을 보여주고 있다.



Fig. 2. A schematic of the BET model.

BET 모델에서는 흡착제 표면에 가장 가까이 있는 제일 아래층은 두 번째 이상의 층들과는 다르다고 취급한다. 이것은 두 번째 이상의 층들에서는 흡착제의 영향이 거의 미치지 못하여 흡착질 분자 사이의 서로 작용이 주된 작용이기 때문이다.

이제 흡착제 표면의 격자 위치(site)의 수를

$N_{LT}$ , 제일 아래층에 흡착된 분자 수를  $N_1$ , 두 번째 이상의 층들에서 흡착된 분자 수를  $N_L$ , 그리고 흡착된 전체 분자 수를  $N$ 이라고 하면

$$N_1 + N_L = N \dots\dots\dots (1)$$

이다. 또한 제일 아래층과 두 번째 이상의 층들에서 흡착된 분자 하나의 분배 함수를 각각  $q_1$ 과  $q_L$ 로 규정하자.  $q_1$ 과  $q_L$ 은 흡착된 분자의 떨기(진동) 운동, 전자 그리고 핵의 운동에 의한 분배 함수이다.

제일 아래층 전체의 정준 모듬의 분배 함수  $Q_1$ 은  $N_{LT}$  개의 위치에 분자  $N_1$  개를 배열하는 경우의 수 만큼 양자 상태가 존재하므로

$$Q_1 = \frac{N_{LT}!}{N_1!(N_{LT}-N_1)!} q_1^{N_1} \dots\dots\dots (2)$$

이 된다. 두 번째 이상의 층들에서는  $N_1$  개의 자리에 증첩하여  $N_L$  개의 분자를 배열하는 것과 관계가 있다. 이렇게 배열하는 경우의 수는  $N_L$  개 물체를 구별되지 않는  $N_1$  개의 상자에 집어넣는 것과 마찬가지로, 이것은  $N_L$  개 물체와  $N_1 - 1$  개의 다른 물체를 늘어세우는 경우와 같으므로  $Q_2$ 는

$$Q_2 = \frac{(N_1 - 1 + N_L)!}{(N_1 - 1)! N_L!} q_1^{N_1} = \frac{(N - 1)!}{(N_1 - 1)! N_L!} q_1^{N_1} \dots\dots\dots (3)$$

이 된다. 그러므로 다분자층 흡착에 대한 분배 함수  $Q_{BET}$ 를

$$Q_{BET} = \sum_{N_1}^N Q_1 Q_L = \sum_{N_1}^N \frac{N_{LT}! (N - 1)!}{(N_{LT} - N_1)! (N - N_1)! N_1! (N_1 - 1)!} q_1^{N_1} q_L^{N_L} \dots\dots\dots (4)$$

와 같이 얻는다. 여기에서 아래 첨자 BET는 BET 모델에 의한 것임을 의미한다.

식 (4)의 오른쪽 변은 모양으로는 2항 정리를 사용할 수 있을 것 같으나 실재는 그렇지 않아서 더욱 간단하게 정리할 수가 없다. 그것은  $q_1^{N_1} q_L^{N_L}$ 의 계수  $N_{LT}! (N - 1)! / [(N_{LT} -$

$N_1!(N-N_1)!N_1!(N_1-1)!$  가  $N_{LT}$  를 포함하고 있기 때문이다. 이 사실은  $Q_{BET}$  에서 합산이 더 이상 진전되지 않음을 의미한다. 그러므로  $Q_{BET}$  를 가장 큰 항 방법 (maximum term method) 을 사용하여 가장 큰 항  $Q_M$  으로 어렵시킨다 ( $Q_{BET} = Q_M$ ). 식 (4)의 일반항을  $Q$  라 하면

$$\begin{aligned} \ln Q &= \ln \left[ \frac{N_{LT}!(N-1)!}{(N_{LT}-N_1)!(N-N_1)!N_1!(N_1-1)!} q_1^{N_1} q_L^{N_1} \right] \\ &= N_{LT} \ln N_{LT} + (N-1) \ln(N-1) - (N_{LT}-N_1) \ln(N_{LT}-N_1) \\ &\quad - (N-N_1) \ln(N-N_1) - N_1 \ln N_1 - (N_1-1) \ln(N_1-1) \\ &\quad + N_1 \ln q_1 + N_L \ln q_L \end{aligned} \tag{5}$$

가 된다. 가장 큰 항은  $(\partial Q / \partial N_1) = 0 = (\partial \ln Q_M / \partial N_1)$  일 때이므로 이 조건과 식 (5)로부터

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln Q}{\partial N_1} &= \ln(N_{LT}-N_1) + \ln(N-N_1) - \ln N_1 \\ &\quad - \ln(N_1-1) + \ln q_1 - \ln q_L \end{aligned} \tag{6}$$

을 얻고 따라서  $\partial \ln Q / \partial N_1 = 0$  은

$$\begin{aligned} \frac{(N_{LT}-N_1)(N-N_1)}{N_1(N_1-1)} &\approx \frac{(N_{LT}-N_1)(N-N_1)}{N_1^2} \\ &= \frac{q_L}{q_1} (\equiv 1/c) \end{aligned} \tag{7}$$

이 된다. 여기에서 분모에서의  $N-1$  에서 1은 분자 수  $N$  보다 매우 작으므로 무시되었다. 이 식을 만족하는 일반항  $Q$  가 가장 큰 항  $Q_M$  이며  $Q_{BET}$  로 어렵된다. 그리고  $c$  를

$$c \equiv \frac{q_1}{q_L} \tag{8}$$

로 정의하였다.

흡착이 평형에 도달하면 흡착된 분자와 벌크 상의 분자의 화학 포텐셜은 같다. 즉

$$\mu_N = \mu_{bulk} \tag{9}$$

이다. 그런데  $\mu_i/kT = -\partial \ln Q_{BET} / \partial N_i = -\partial \ln Q_M / \partial N_i$  이므로

$$\begin{aligned} \frac{\mu_L}{kT} &= - \left( \frac{\partial \ln Q_M}{\partial N_L} \right) \\ &= [\ln(N-1) - \ln(N-N_1)] - \ln q_L \\ &= \ln \frac{N-N_1}{N-1} - \ln q_L \\ &\approx \ln \frac{N-N_1}{N} - \ln q_L \end{aligned} \tag{10}$$

이 된다 (여기에서도  $N-1 \approx N$  이 사용되었다). 벌크 상은 이상 기체로 가정하면 화학 포텐셜

$\mu_{bulk}$  는

$$\begin{aligned} \frac{\mu_{bulk}}{kT} &= \frac{\mu_{bulk}^\theta}{kT} + \ln p \\ (\mu_{bulk}^\theta: \text{벌크 상의 표준 상태}) \end{aligned} \tag{11}$$

이므로 식 (9)를 적용하여

$$\ln \frac{N-N_1}{N} - \ln q_L = \frac{\mu_{bulk}^\theta}{kT} + \ln p \tag{12}$$

를 얻는다.

흡착된 분자들은 기상과는 다르게 액체에 가깝다. 그러므로 식 (12)를 흡착질 분자의 순수한 벌크 액상에 적용하면 ( $N_1=0$ )

$$-\ln q_L = \frac{\mu_{bulk}^\theta}{kT} + \ln p^{sat} \tag{13}$$

가 된다. 이 때  $p^{sat}$  는 순수한 성분의 주어진 온도에서의 포화 증기압이다. 그러므로 식 (12)와 (13)에서 우리는

$$\ln \frac{N-N_1}{N} = \ln \frac{p}{p^{sat}} (\equiv x_p) \tag{14}$$

를 얻는다. 이 때  $x_p$  를

$$x_p \equiv \frac{p}{p^{sat}} = \frac{N-N_1}{N} \tag{15}$$

으로 정의한다.

이제 식 (15)를 식 (7)에 대입하고 격자 위치 당 흡착된 평균 분자 수  $N/N_{LT} (= \langle s \rangle)$  에 대해서 풀면 BET 흡착식을 얻는다. 식 (15)에서  $N_1 = N(1-x_p)$  를 식 (7)에 대입하고 정

리하면 우리는

$$cx_p \left( \frac{1}{\langle s \rangle} - 1 + x_p \right) = (1 - x_p)^2$$

또는

$$\langle s \rangle_{BET} \equiv \frac{N}{N_{LT}} = \frac{cx_p}{(1 - x_p)[1 + (c-1)x_p]} \quad \dots \dots \dots (16)$$

를 얻는다. 이 식이 바로 무한개의 층에 흡착될 때의 BET 흡착식 또는 BET 흡착 등온선 (adsorption isotherm)이다.

2.2.2. n 개의 층에 흡착된 분자

정준 모음을 이용하여 흡착 층의 수가 n 개로 한정된 BET 흡착을 다룰 때에는 관련된 수학이 흡착 층의 수가 무한대일 때보다 훨씬 복

$$Q_{BET,n} = Q_1 Q_2 Q_3 \dots Q_n = \prod_{i=1}^n Q_i$$

$$= \sum_{N_1}^{N_{LT}} \frac{N_{LT}!}{N_1!(N_{LT}-N_1)!} q_1^{N_1} \cdot \sum_{N_2}^{N_1} \frac{N_1!}{N_2!(N_1-N_2)!} q_2^{N_2} \cdot \sum_{N_3}^{N_2} \frac{N_2!}{N_3!(N_2-N_3)!} q_3^{N_3}$$

$$\dots \sum_{N_i}^{N_{i-1}} \frac{N_{i-1}!}{N_i!(N_{i-1}-N_i)!} q_i^{N_i} \dots \sum_{N_{n-1}}^{N_{n-2}} \frac{N_{n-2}!}{N_{n-1}!(N_{n-2}-N_{n-1})!} q_n^{N_n}$$

또는

$$Q_{BET,n} = \sum_{N_1}^{N_{LT}} \sum_{N_2}^{N_1} \sum_{N_3}^{N_2} \dots \sum_{N_{n-1}}^{N_{n-2}} \frac{N_{LT}!}{(N_{LT}-N_1)!(N_1-N_2)!(N_2-N_3)! \dots (N_{n-1}-N_n)! N_n!} q_1^{N_1} \dots \dots \dots (21)$$

잡하다.

흡착제 표면에서 i 번째 층에 흡착된 분자 수를  $N_i$ , 이 층에서의 분자의 분배 함수를  $q_i$ 라 하면

$$\sum_{i=1}^n N_i = N = N_1 + \sum_{i=2}^n N_i = N_1 + N_L \quad \dots \dots \dots (17)$$

이고, 흡착제 표면에 가장 가까운 제일 아래층에서의 분배 함수  $Q_1$ 은

$$Q_1 = \sum_{N_1}^{N_{LT}} \frac{N_{LT}!}{N_1!(N_{LT}-N_1)!} q_1^{N_1} \quad \dots \dots \dots (18)$$

이다. 두 번째 층에서는 제일 아래층 즉 첫 번째 층에 흡착되어 있는 분자 위에  $N_2$ 개가 흡착되어야 하므로 두 번째 층에서의 분배 함수  $Q_2$ 는

$$Q_2 = \sum_{N_2}^{N_1} \frac{N_1!}{N_2!(N_1-N_2)!} q_2^{N_2} \quad \dots \dots \dots (19)$$

이다. 세 번째 층, 네 번째 층, ... 에서도 마찬가지이므로 첫 번째 층을 제외하고 일반적으로 i 번째 층에서의 분배 함수  $Q_i$ 는

$$Q_i = \sum_{N_i}^{N_{i-1}} \frac{N_{i-1}!}{N_i!(N_{i-1}-N_i)!} q_i^{N_i} \quad \dots \dots \dots (20)$$

로 나타낼 수 있다. 따라서 n 개 흡착 층으로 이루어진 BET 모델에 대한 정준 모음 분배 함수  $Q_{BET,n}$ 은

이 된다[12].

이미 논의한 바와 같이 제일 큰 항(최대 항) 방법을 사용하여  $Q_{BET,n}$ 을 근사시키기 위해서 식 (21)의 가장 큰 항을

$$\frac{\partial \ln Q}{\partial N_i} = 0, \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n-1) \quad \dots \dots \dots (22)$$

에 의하여 구한다. 식 (21)에서  $\ln Q$ 는

$$\ln Q = N_{LT} \ln N_{LT} - (N_{LT} - N_1) \ln (N_{LT} - N_1) - \sum_{i=1}^{n-2} [(N_i - N_{i+1}) \ln (N_i - N_{i+1})] - (N_{n-1} - N_n) \ln (N_{n-1} - N_n) - N_n \ln N_n + N_1 \ln q_1 + N_L \ln q_L \quad \dots \dots \dots (23)$$

가 된다. 이 식에서는 식 (17)을 이용하여

$N_n = N - \sum_{i=1}^{n-1} N_i$  를 대입하였다.

이제 식 (22)와 (23)으로부터 최대 항이 되기 위한  $n-1$  개의 조건을 구할 수 있다. 예로서  $i=1$  일 때를 계산해 보자. 식 (23)의 양변을  $N_1$ 으로 미분하면

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln Q}{\partial N_1} &= \ln(N_{LT}-N_1) - 1 - \ln(N_1-N_2) + 1 \\ &\quad - \ln(N_{n-1}-N_n) + 1 + \ln N_n - 1 + \ln q_1 \\ &= \ln \frac{(N_{LT}-N_1)N_n q_1}{(N_1-N_2)(N_{n-1}-N_n)} \end{aligned} \quad (24)$$

을 얻는다. 그러므로  $\partial \ln Q / \partial N_1 = 0$  에서는

$$(N_{LT}-N_1)N_n q_1 = \ln(N_1-N_2)(N_{n-1}-N_n) \quad (25)$$

이 된다.  $i=2$  일 때에는

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln Q}{\partial N_2} &= \ln(N_1-N_2) - \ln(N_2-N_3) \\ &\quad - \ln(N_{n-1}-N_n) + \ln N_n + \ln q_L \\ &= \ln \frac{(N_1-N_2)N_n q_L}{(N_2-N_3)(N_{n-1}-N_n)} \end{aligned} \quad (26)$$

그리고  $\partial \ln Q / \partial N_1 = 0$  에서

$$(N_1-N_2)N_n q_L = \ln(N_2-N_3)(N_{n-1}-N_n) \quad (27)$$

을 얻는다. 이와 같은 방법으로 나머지 ( $i=3, 4, \dots, n-1$ )에 대하여 구하고 정리하면  $i=1$ :

$$(N_{LT}-N_1)N_n q_1 = (N_1-N_2)(N_{n-1}-N_n)$$

$i=2$ :

$$(N_1-N_2)N_n q_L = (N_2-N_3)(N_{n-1}-N_n)$$

$i=3$ :

$$(N_2-N_3)N_n q_L = (N_3-N_4)(N_{n-1}-N_n)$$

.....

$i=i$ :

$$(N_{i-1}-N_i)N_n q_L = (N_i-N_{i+1})(N_{n-1}-N_n) \quad (28)$$

.....

$i=n-1$ :

$$(N_{n-2}-N_{n-1})N_n q_L = (N_{n-1}-N_n)^2$$

이 된다.

흡착이 평형에 이르면 흡착 층과 벌크 상의 화학 포텐셜은 똑같다

$$\mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_n = \mu_{bulk} \quad (29)$$

이로부터 다른 하나의 조건을 다음과 같이 구할 수 있다.  $\mu_n$ 은

$$\begin{aligned} \frac{\mu_n}{kT} &= - \frac{\partial \ln Q}{\partial N_n} = - [\ln(N_{n-1}-N_n) - \ln N_n] - \ln q_L \\ &= \ln \frac{N_n}{N_{n-1}-N_n} - \ln q_L \end{aligned} \quad (30)$$

이고 벌크 상(기체상)의 화학 포텐셜  $\mu_{bulk}$ 는 식 (11)로 주어지므로 식 (29)를 식 (12)와 식 (30)에 적용하면

$$\ln \frac{N_{n-1}-N_n}{N_n} - \ln q_L = \frac{\mu^\theta}{kT} + \ln p \quad (31)$$

가 된다. 그런데  $-\ln q_L$ 은 식 (11)로 주어지므로 이를 식 (31)에 대입하면 우리는

$$N_n = x_b(N_{n-1}-N_n) \quad (32)$$

를 얻는다. 이제 식 (28)의  $i=1, i=i+1, i=n$  일 때의 식에 식 (32)를 대입하면

$$\begin{aligned} N_1 - N_2 &= c(N_{LT}-N_1)x_b \\ &\quad (i=1) \end{aligned} \quad (33)$$

$$\begin{aligned} N_i - N_{i+1} &= (N_{i-1}-N_i)x_b \\ &= (N_1-N_2)x_b^{i-1} = (N_{LT}-N_1)cx_b^i \\ &\quad (i=i+1) \end{aligned} \quad (34)$$

$$\begin{aligned} N_n &= (N_{LT}-N_1)cx_b^n \\ &\quad (i=n) \end{aligned} \quad (35)$$

이 얻어진다.

식 (33)부터 (35)까지를 이용하여 격자 위치 당 평균 흡착 분자 수  $\langle s \rangle = \langle N \rangle / N_{LT}$ 를 구해보자.

$$\begin{aligned} N &= N_1 + N_2 + N_3 + \dots + N_n \\ &= (N_1-N_2) + 2(N_2-N_3) + 3(N_3-N_4) \\ &\quad + \dots + (n-1)(N_{n-1}-N_n) + nN_n \end{aligned}$$

과 같이 나타낼 수 있으므로 여기에 식 (33)-식

(35)를 대입하면 우리는  $N$ 을

$$\begin{aligned}
 N &= (N_{LT}-N_1)cx_b + 2(N_{LT}-N_1)cx_b^2 + \dots \\
 &\quad + (n-1)(N_{LT}-N_1)cx_b^{n-1} + n(N_{LT}-N_1)cx_b^n \\
 &= (N_{LT}-N_1)cx_b [1 + 2x_b + 3x_b^2 + \dots + nx_b^{n-1}] \\
 &= (N_{LT}-N_1) \frac{cx_b [1 - (n+1)x_b^n + nx_b^{n+1}]}{(1-x_b)^2}
 \end{aligned}
 \tag{36}$$

와 같이 얻는다[7]. 그리고  $N_{LT}$ 는

$$\begin{aligned}
 N_{LT} &= N_{LT}-N_1 + (N_1-N_2) + (N_2-N_3) + (N_3-N_4) \\
 &\quad + \dots + (n-1)(N_{n-1}-N_n) + nN_n \\
 &= N_{LT}-N_1 + (N_{LT}-N_1)cx_b + (N_{LT}-N_1)cx_b^2 \\
 &\quad + \dots + (N_{LT}-N_1)cx_b^n \\
 &= N_{LT}-N_1 + (N_{LT}-N_1)cx_b [1 + x_b + x_b^2 + \dots + x_b^{n-1}] \\
 &= (N_{LT}-N_1) \left[ 1 + c \frac{x_b(1-x_b^n)}{1-x_b} \right] \\
 &= (N_{LT}-N_1) \left[ \frac{1 + (c-1)x_b - cx_b^{n+1}}{1-x_b} \right]
 \end{aligned}
 \tag{37}$$

과 같이 된다. 그러므로 위의 두 식에서

$$\langle s \rangle_{BET, n} = \frac{N}{N_{LT}} = \frac{cx_b [1 - (n+1)x_b^n + nx_b^{n+1}]}{(1-x_b)[1 + (c-1)x_b - cx_b^{n+1}]}
 \tag{38}$$

를 얻는다. 이것이  $n$  개의 층에 흡착했을 때의 BET 흡착식 또는 등온선이다.

### 2.2. 큰 정준 모듬(Grand Canonical Ensemble)에 의한 식

격자 위치마다 얼마든지 분자가 흡착될 수 있으므로 격자 위치 당 흡착된 분자 수는  $s = 0, 1, 2, \dots, j, \dots \infty$  이다.  $j$  개가 흡착되어 있는 격자 위치의 수를  $N_j$ 라 하면

$$\sum_j N_j = N_{LT} \tag{39}$$

$$\sum_j jN_j = N \tag{40}$$

이다. 여기에서  $N_{LT}$ 는 전체 격자 위치의 수,  $N$ 은 흡착된 전체 분자의 수이다.

계의 정준 모듬 분배 함수  $Q$ 는

$$Q(N, N_{LT}, T) = \sum_{\{N_i\}} \frac{N_{LT}! q(0)^{N_0} q(1)^{N_1} q(2)^{N_2} \dots}{N_0! N_1! N_2! \dots}
 \tag{41}$$

가 되는데,  $\{N_i\}$ 는 식 (39)와 (40)을 만족하는

분포를 말한다. 랭뮤어 흡착에서는 식 (40)으로 나타낸 제한 조건은 존재하지 않는다. 랭뮤어 흡착의 경우에는  $N$ 이 고정되면  $N_{LT}-N$ 도 고정되기 때문이다.

식 (41)과 비슷한 모양의 합산은 다항 정리를 이용하여 간단하게 나타낼 수 있다. 그러나 현재로서는 이 방법을 사용할 수 없다. 그것은 식 (39)의 조건만 있다면 다항 정리가 성립하나, 식 (40)으로 주어진 조건 때문에 이것이 가능하지 않다. 그런데 다항승법개도 큰 정준 모듬  $\Xi$ 로 바꾸면 이런 문제를 비껴갈 수 있다.

$$\begin{aligned}
 \Xi(\mu, N_{LT}, T) &= \sum_N Q(N, N_{LT}, T) e^{\mu N/kT} \\
 &= \sum_N \frac{N_{LT}! q(0)^{N_0} q(1)^{N_1} q(2)^{N_2} \dots}{N_0! N_1! N_2! \dots} e^{\mu N/kT} \\
 &= \left[ \sum_{j=0}^{\infty} q(j) e^{j\mu/kT} \right]^{N_{LT}} = \left[ \sum_{j=0}^{\infty} q(j) \lambda^j \right]^{N_{LT}}
 \end{aligned}
 \tag{42}$$

가 되기 때문이다. 여기에서  $\lambda \equiv e^{\mu/kT}$ 는 활동도이다.

큰 정준 모듬의 분배 함수  $\Xi$ 가 얻어졌으므로 이로부터 열역학 함수들을 구할 수 있다. 흡착된 평균 분자 수  $\langle N \rangle$ 은

$$\begin{aligned}
 \langle N \rangle &= kT \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{N_{LT}, T} = \lambda \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda} \right)_{N_{LT}, T} \\
 &= N_{LT} \frac{\sum_{j=1}^{\infty} j q(j) \lambda^j}{\sum_{j=0}^{\infty} q(j) \lambda^j}
 \end{aligned}$$

가 되므로 이를 정리하여 격자 위치 당 평균 흡착된 분자 수  $\langle s \rangle$ 를

$$\langle s \rangle \equiv \frac{\langle N \rangle}{N_{LT}} = \frac{\sum_{j=1}^{\infty} j q(j) \lambda^j}{\sum_{j=0}^{\infty} q(j) \lambda^j}
 \tag{43}$$

와 같이 얻는다[1]. 이 식은 다분자층 흡착에 대한 흡착 등온선의 일반적인 표현의 하나이다.

흡착질 분자  $j$  개가 흡착되었을 때 격자 위치의 분배 함수  $q(j)$ 는

$$\begin{aligned}
 q(0) &= 1 \\
 q(1) &= q_1 \\
 q(2) &= q_1 q_2 \\
 q(3) &= q_1 q_2 q_3 \\
 &\dots \\
 q(j) &= q_1 q_2 q_3 \dots q_j \\
 &\dots
 \end{aligned}
 \tag{44}$$

가 된다. 그러므로 이 결과를 식 (43)에 대입하여  $\langle s \rangle$ 를

$$\begin{aligned}
 \langle s \rangle &\equiv \frac{\langle N \rangle}{N_{LT}} = \frac{\sum_{j=1}^{\infty} j q(j) \lambda^j}{\sum_{j=0}^{\infty} q(j) \lambda^j} \\
 &= \frac{q(1)\lambda + 2q(2)\lambda^2 + 3q(3)\lambda^3 + \dots}{1 + q(1)\lambda + q(2)\lambda^2 + q(3)\lambda^3 + \dots} \\
 &= \frac{q_1\lambda + 2q_1q_2\lambda^2 + 3q_1q_2q_3\lambda^3 + \dots}{1 + q_1\lambda + q_1q_2\lambda^2 + q_1q_2q_3\lambda^3 + \dots}
 \end{aligned}
 \tag{45}$$

와 같이 얻을 수 있다. 이 식은 다분자층 흡착식 또는 흡착 등온선[식 (43)]의 다른 표현이다.

BET 모델에서는 흡착제 표면에 가장 가까이 있는 제일 아래층은 두 번째 이상의 층과는 다르다고 취급하여  $q_i$ 를

$$\begin{aligned}
 q_2 = q_3 = \dots &\equiv q_L \\
 &\dots
 \end{aligned}
 \tag{46}$$

의 두 종류로 분류할 수 있다. 그러므로 이 결과를 식 (45)에 대입하면

$$\begin{aligned}
 \langle s \rangle_{BET} &= \frac{q_1\lambda + 2q_1q_L\lambda^2 + 3q_1q_L^2\lambda^3 + \dots}{1 + q_1\lambda + q_1q_L\lambda^2 + q_1q_L^2\lambda^3 + \dots} \\
 &= \frac{q_1\lambda(1 + 2q_L\lambda + 3q_L^2\lambda^2 + \dots)}{1 + q_1\lambda(1 + q_L\lambda + q_L^2\lambda^2 + \dots)} \\
 &= \frac{q_1\lambda}{(1 + q_1\lambda - q_L\lambda)(1 - q_L\lambda)} \\
 &= \frac{cx_p}{(1 + cx_p - x_p)(1 - x_p)}
 \end{aligned}
 \tag{47}$$

이 얻어진다. 이 식이 BET 다분자층 흡착 모델에서의 흡착식 또는 흡착 등온선이다. 여기에서  $x_p$ 는 각각

$$x_p \equiv q_2\lambda (= q_L\lambda) \tag{48}$$

로 주어지는데 내용면에서 식 (15)로 정의한

$x_p = p/p^{sat}$ 와 같다.

그리고 참고로 식 (44)와 (46)을 식 (42)에 대입하면 BET 모델에서의 큰 정준 모듬 분배 함수  $\mathcal{E}_{BET}$ 를

$$\mathcal{E}_{BET}(\mu, N_{LT}, T) = \left[ \frac{1 + (c-1)x_p}{1 - x_p} \right]^{N_{LT}} \tag{49}$$

와 같이 얻는다.

$n$  개의 층에 흡착이 일어난 BET 모델에서는 식 (47)에서  $\lambda^n$  항까지의 합으로 나타나므로  $\langle s \rangle_{BET, n}$ 은

$$\begin{aligned}
 \langle s \rangle_{BET, n} &= \frac{q_1\lambda(1 + 2q_L\lambda + 3q_L^2\lambda^2 + \dots + nq_L^{n-1}\lambda^{n-1})}{1 + q_1\lambda(1 + q_L\lambda + q_L^2\lambda^2 + \dots + nq_L^{n-1}\lambda^{n-1})} \\
 &= \frac{cx_p[1 - (n+1)x_p^n + nx_p^{n+1}]}{(1 - x_p)^2} \cdot \frac{1 - x_p}{1 + (c-1)x_p - cx_p^n} \\
 &= \frac{cx_p[1 - (n+1)x_p^n + nx_p^{n+1}]}{(1 - x_p)[1 + (c-1)x_p - cx_p^{n+1}]}
 \end{aligned}
 \tag{50}$$

이 된다. 이 결과는 식 (38)과 똑같음을 알 수 있다.

### 2.3. 부분 계(Subsystems)를 이용한 방법

$q_1$ 은 제일 아래층에 있는 흡착질 분자의 분배 함수,  $q_2$ 는 두 번째 아래층에 있는 흡착질 분자의 분배 함수 ...,  $q_i$ 는 밑에서부터  $i$  번째 층에서의 흡착질 분자의 분배 함수이므로 격자 위치 하나에 대한 큰 정준 모듬의 분배 함수  $\xi$ 는

$$\xi = 1 + q_1\lambda + q_1q_2\lambda^2 + q_1q_2q_3\lambda^3 + \dots \tag{51}$$

으로 표현된다. 이 식은 식 (42)의 대괄호 [ ] 안에 있는 것과 똑같음을 알 수 있다. 격자 위치 당 흡착된 평균 분자수  $\langle s \rangle$ 는  $\langle s \rangle = \lambda (\partial \ln \xi / \partial \lambda)_T$ 에 의해서 주어지므로

$$\begin{aligned}
 \frac{\langle N \rangle}{N_{LT}} = \langle s \rangle &= \lambda \left( \frac{\partial \ln \xi}{\partial \lambda} \right)_T \\
 &= \frac{q_1\lambda + 2q_2\lambda + 3q_1q_2q_3\lambda^3 + \dots}{\xi}
 \end{aligned}
 \tag{52}$$



와 같이 된다. 이것이 격자 위치 당의 흡착 등온선이다

제일 아래층에 있는 흡착질 분자의 분배 함수는  $q_1$ 이고 나머지 층들에 있는 흡착질 분자의 분배 함수는 모두 같은 ( $q_2 = q_3 = q_4 = \dots$ ) BET 흡착의 경우를 생각해 보자. 1차원 층들을 쌓아 놓은 것은 액체를 나타내는데, 매우 적합하지 않지만  $q_2 = q_3 = q_4 = \dots (= q_L)$ 는 두 번째 층 이상은 액체와 같이 취급한 것임을 의미한다. 이와 같은 경우에 식 (52)는

$$\begin{aligned} \langle s \rangle_{BET} &= \frac{q_1 \lambda (1 + 2q_L \lambda + 3q_L^2 \lambda^2 + \dots)}{1 + q_1 \lambda (1 + q_L \lambda + q_L^2 \lambda^2 + \dots)} \\ &= \frac{q_1 \lambda}{(1 + q_1 \lambda - q_L \lambda)(1 - q_L \lambda)} \\ &= \frac{cx_p}{(1 + cx_p - x_p)(1 - x_p)} \end{aligned} \quad \dots \dots \dots (53)$$

이 된다. 이 식은 정준 모듬에 의한 결과[식 (16)] 그리고 큰 정준 모듬에 의한 결과[식 (47)]과 일치함을 알 수 있다. 이것은 어떤 모듬을 사용하여도 똑같은 결과를 얻는다는 통계 역학의 원리를 확인시켜 준다. 그렇지만 부분 계의 큰 정준 모듬을 이용했을 때 다른 두 방법과 비교하여 훨씬 수월하고 편리하게 결과를 얻을 수 있다[13].

$n$  개의 층에 흡착이 일어났을 때에는 식 (53)에서  $\lambda^n$  항까지의 합만 취하면 되므로

$$\begin{aligned} \langle s \rangle_{BET, n} &= \frac{q_1 \lambda (1 + 2q_L \lambda + 3q_L^2 \lambda^2 + \dots + nq_L \lambda^{n-1})}{1 + q_1 \lambda (1 + q_L \lambda + q_L^2 \lambda^2 + \dots + nq_L \lambda^{n-1})} \\ &= \frac{cx_p [1 - (n+1)x_p^n + nx_p^{n+1}]}{(1 - x_p)[1 + (c-1)x_p - cx_p^{n+1}]} \end{aligned} \quad \dots \dots \dots (54)$$

를 얻는다. 이 식은 다른 두 방법에 의하여 얻은 결과[식 (38) 그리고 식 (50)]과 똑같음을 알 수 있다.

3. 결과 및 고찰

BET 흡착식의 전형적인 모습을 Fig. 3에 나타내었다. 이 그래프는 식 (16)[또는 식 (47) 또는 식 (53)]을 표현한 것이다. BET 흡착식이 보이는 거동은 실험을 통해서 많이 알려졌다.  $c \gg 1$  이면 제일 아래층은 다른 층보다 흡착이 잘 되고 아래층이 다 점유된 후에 위층들에서

흡착이 일어난다. Fig. 3의  $\langle s \rangle = 1$  부근에서 관찰되는 '무릎'이 이러한 사실을 확인해 주고 있다.  $0 < \langle s \rangle < 1$  에서는  $\langle s \rangle \cong cx/(1 + cx)$  이므로 이 영역에서는 랭뮤어 흡착과 같은 거동을 보인다.

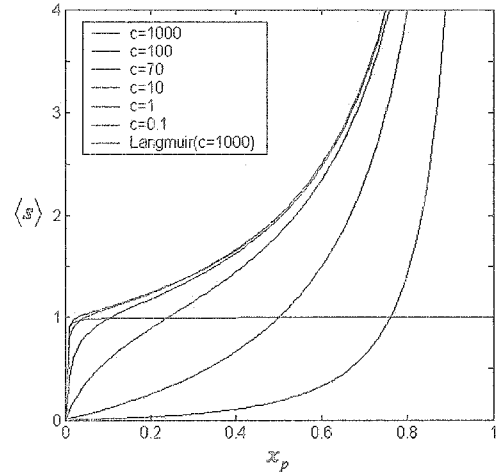


Fig. 3. BET adsorption isotherm.

계의 압력  $p$ 가 주어진 온도와 그 온도에서 액상 흡착질의 증기압  $p^{sat}$ 에 근접하면 ( $p \rightarrow p^{sat}$ ) 열역학 측면에서  $\langle s \rangle \rightarrow \infty$  이 되어야 한다. 다시 말하면 압력이  $p^{sat}$ 에 가까워지면 벌크 액체가 흡착체 표면에 응축하기 시작한다. 이와는 달리  $x_p \rightarrow 1$  이면 식 (16)에서 알 수 있듯이  $\langle s \rangle \rightarrow \infty$  이다. 그러므로 식 (16)에서

$$q_L e^{\mu^o/kT} = \frac{1}{p^{sat}}$$

가 얻어지는데 이 결과는 아인슈타인 교체 결정에서의 증기압 식과 똑같다.

BET 이론에서 표면 압력  $\Phi/a$ 는 다음 식에 의해서 결정된다.

$$e^{\Phi N_{LT}/kT} = \xi = \xi^{N_{LT}}$$

또는

$$\begin{aligned} \frac{\Phi}{kT} &= \ln \xi = \ln \left( \frac{1 + q_1 \lambda - q_L \lambda}{1 - q_L \lambda} \right) \\ &= \ln \left( \frac{1 + cx_p - x_p}{1 - x_p} \right) \end{aligned} \quad \dots \dots \dots (55)$$

이것은 BET 모델에서의 상태 방정식을 의미하는데 이를 그래프로 나타내면 Fig. 4에 보인 바와 같다.  $a$ 는 분자 당 겉넓이이므로 열역학적으로 표면 압력  $\Phi/a (= \pi)$ 는 유한하여야 하지만, 식 (55)에서  $x_b \rightarrow 1$ 이면  $\Phi \rightarrow \infty$  임을 알 수 있다. 이러한 면에서는 BET 이론이 심각한 결함을 가지고 있다.

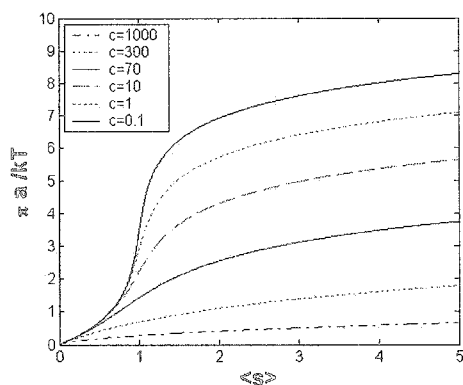


Fig. 4. BET equation of state with various values of parameter  $c$

#### 4. 결 론

흡착 현상을 실제에 적용하는데 있어서 가장 많이 쓰이는 다분자층의 흡착과 BET 흡착식을 정준 모듬, 큰 정준 모듬, 그리고 부분 계의 큰 정준 모듬을 이용하여 통계 역학적으로 고찰하였다. 똑같은 현상을 다루므로 어떤 모듬을 사용하든지 같은 결론에 도달하였지만 부분 계를 이용했을 때 가장 편리하고 또 가장 수월하게 결과를 얻었다.

통계 역학 모델은 분자 서로 작용을 고려할 수 있으므로 본 논문에서 논의한 방법을 확장하여 다분자층 흡착과 BET 흡착식을 수정하고 발전시킬 수 있는데 이용할 수 있을 것으로 기대된다.

#### 참고문헌

1. K.-H. Lim, Lecture Note on Statistical Thermodynamics (2006).

2. A. W. Adamson and A. P. Gast, Physical Chemistry of Surfaces, John Wiley, New York, 1997.

3. P. C. Hiemenz and R. Rajagopalan, Principles of Colloid and Surface Chemistry, 3rd, ed., Marcel Dekker, New York (1997).

4. R. J. Hunter, Foundations of Colloid Science, Clarendon, Oxford (1987).

5. R. T. Yang, Adsorbents, Fundamentals and Applications, Wiley, New York (2003).

6. K.-H. Lim, Colloids, Interfaces, and Polymers, in preparation (2006).

7. R. Defay, I. Prigogine, A. Bellmans, and D. H. Everett, Surface Tension and Adsorption, John Wiley, New York (1966).

7. D. F. Evans and H. Wennerström, The Colloidal Domain, VCH, New York (1994).

8. D. J. Shaw, Introduction to Colloid and Surface Chemistry, 4th ed., Butterworth-Heinemann, (1992).

9. J. Lyklema, Fundamentals of Interface and Colloid Science, vol. 2, Academic, New York (1995).

10. T. L. Hill, An Introduction to Statistical Thermodynamics, Addison-Wesley, Reading (1962).

11. D. A. McQuarrie, Statistical Mechanics, University Science Books, Sausalito, (2000).

12. T. L. Hill, Statistical Mechanics of Multimolecular Adsorption. I, *J. Chem. Phys.*, **14**, 263 (1946).

13. T. Keii, A Statistical Derivation of the BET equation, *J. Chem. Phys.*, **14**, 263 (1954).