

# Adsorption at Solid–Liquid Interfaces

Dong–Myung Shin

Hongik University

Department of Chemical Engineering

## Adsorption at S-L interface – Introduction

고체-증기, 액체-증기, 액체-액체 계면들에서의 흡착 현상이 이들 계면 측면에서 다루어 보았었다. 고체-액체 계면에서의 흡착은 더 이상 일반적으로 다루지 않기로 한다. 고체-액체 계면의 중요성을 다음과 같이 열거해 보았다.

**생물학** : joint lubrication and movement, implant rejections

**기계** : lubrication adhesion

**농업** : soil wetting and conditioning, pesticide application

**정보** : ink and pigment dispersion

**전자** : microcircuit fabrication

**에너지** : secondary and tertiary oil recovery techniques

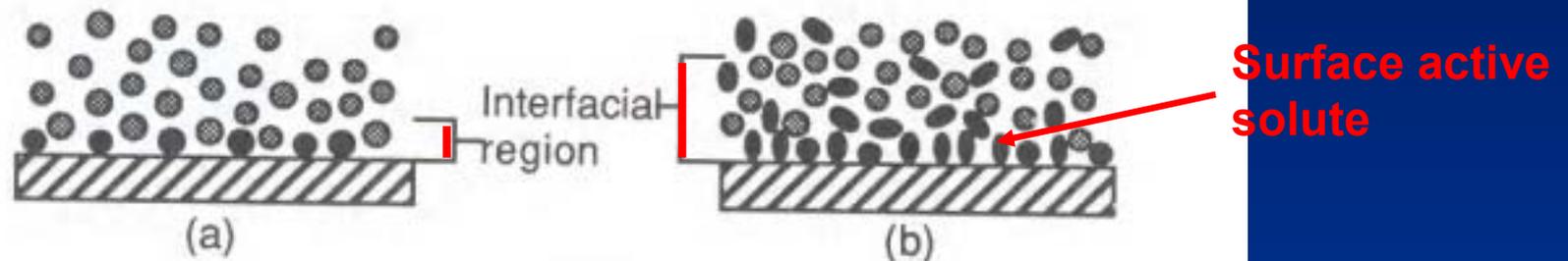
**음식** : starch-water interaction in bakery dough

**페인트** : latex polymer and pigment dispersion stabilization

# Adsorption at Interface – Adsorption Model

## THE ADSORPTION MODEL

고체 위에 액체가 흡착되어 분자 수준에서 계면을 형성하는 경우에는 계면에 **bulk solid**의 조성에서 **bulk** 액체의 조성으로 바뀌는 영역이다. 전형적인 계면에 대한 그림이 그림9.1에 있다. 액체상에서의 한 성분 (검정색 원)이 **bulk**보다 계면에 많이 있다.



**Figure 9.1.** Illustration of a solid-liquid interface: (a) in the liquid, the molecular distribution is approximately uniform, although some molecules may be adsorbed to produce a small surface excess (black circles); (b) for a solution of surface-active solute (black ovals) extensive adsorption will occur, producing a significant interfacial region of excess solute concentration.

**B가 두꺼운 이유는?**

# Adsorption at Interface – Adsorption Model

## THE ADSORPTION MODEL

순수 용매를 쓴 경우에는 그 성분이 단지 용매일 뿐이다. 만약 액체와 고체가 특정한 상호작용을 한다면, 분자의 배향과 밀도, 유전률 또는 다른 물리-화학적인 성질이 바뀌게 된다. 매우 섬세한 실험이 아니거나, 촉매작용이 아닌 경우에는 이런 상호 작용은 크게 관심거리가 되지 않는다. 용액 속의 용질이 이러한 상호작용을 하는 경우에 문제가 될 수 있다.

용액에 대하여, 계면에서의 높은 용질의 농도는 용질 분자가 **specific interaction**을 한다는 것이다 (그림9-1 b)의 검정 원이 용질의 특성적 상호작용을 보여 준다.). 이론적으로나 실제적으로 응용하기 위하여는 이러한 흡착에 의한 용질 농도의 구배를 정확히 아는 것이 흡착 메카니즘을 이해하는데 유용하다.

# Adsorption at Interface – Adsorption Model

## THE ADSORPTION MODEL

앞서도 보았지만 **Gibbs** 흡착식은

$$\Gamma_2^{(1)} = -1/RT(\delta\sigma / \delta \ln c) \quad (9.1)$$

이것은 고체-기체, 액체-기체, 액체-액체 계면에 모두 적용된다.

이 식은 고체-액체의 경우에도 전반적으로 잘 적용된다.

액체-유체의 경우에는 흡착으로 인한 표면장력의 변화를 결정하기 위하여 사용된다.

고체 표면의 경우에는 표면장력을 직접적으로 측정하는 것이 어렵다. 그 대신 흡착된 분자의 양의 측정하기가 쉬우며, 이를 바탕으로 표면장력을 계산할 수 있다.

이러한 과정은 이론적이 측면에서 상당히 유용하다. 왜 어떻게 계면에 분자가 흡착을 하는가를 아는 것도 중요하고, 실용적으로는 흡착된 분자의 계면 특성과 주위와 상호 작용하는 것을 아는 것이 특히 **colloid**의 안정성을 확보하는데 중요하다.

# Adsorption at Interface – Adsorption Model

## THE ADSORPTION MODEL

비록 적은 양이 될 수는 있으나 어떤 계면이든 흡착은 이루어진다.

### 음의 흡착

어떤 경우에는 음의 흡착이 이루어진다. 즉 계면에서의 농도가 **bulk**보다 낮게 된다. 물론 이런 경우는 매우 적다. (중요한 예외의 경우로) 음의 흡착이 이루어지는 경우 중 하나는 고분자 용액과 전기 이중층 사이에서 일어난다.

### 강한 흡착

용매의 계면에 대한 흡착이 상대적으로 강하게 이루어져 계면장력이 매우 낮아지거나 어떤 경우에는 심지어 계면이 심하게 변화된 경우이다. 이렇게 강한 흡착은 매우 실용적으로 중요하고 이를 잘 이용하면 원하는 방향으로 계면을 만들 수 있다.

## THE ADSORPTION MODEL

계면활성제가 고체 위에 흡착할 경우 몇 가지 정량적으로나 정성적으로 고려하여야 하는 것들이 있다.

- 1) 고체 단위 무게나 면적 당 흡착된 계면활성제의 양
- 2) 흡착의 정도 또는 주어진 표면-coverage를 할 수 있는 용액의 농도
- 3) 표면이 포화 되는데 필요한 계면활성제의 농도
- 4) 흡착된 분자의 표면에서의 배향
- 5) 계의 다른 것에 대한 흡착이 고체의 특성에 미치는 영향

## QUANTIFICATION OF SURFACTANT ADSORPTION

흡착을 고전적으로 분류하는 방법에 대한 내용은 앞서 (**chapter 7**) 기술하였다. 이성분계에 대하여 한 성분의 흡착은 다음과 같이 적을 수 있다.

$$n_o \Delta x_{1,0} / m = n_1^s x_2 - n_2^s x_1 \quad (9.2)$$

여기서  $n_o$ 는 흡착하기 전의 용액 전체의 mole수,  
 $x_{1,0}$ 가 흡착되기 전에 용액내의 성분 2의 mole fraction  
 $x_1, x_2$ 는 평형에서 성분 1과 2의 mole fraction이고 ( $\Delta x = x_{1,0} - x_1$ )임.  
 $m$ 은 고체 흡착제의 그램 질량이다.

$n_1, n_2$ 은 평형에서 고체 그램 당 흡착된 성분 1과 성분 2의 몰 수이다.

# Adsorption at Interface – Quantification of Adsorption

## QUANTIFICATION OF SURFACTANT ADSORPTION

물은 용액으로 계면활성제 2가 용매 1보다 흡착을 잘 하는 경우, 식은 다음과 같이 간단해진다.

$$n_2^s = \Delta n_2 / m = \Delta C_2 V / m \quad (9.3)$$

여기서

$C_{2,0}$ 는 흡착전의 성분 2의 mole 농도,

$C_2$ 는 평형에서 2의 mole 농도,

$\Delta C_2 = C_{2,0} - C_2$  이고,

$\Delta V$ 는 액체의 부피로 단위는 liters이다.

계면활성제 용액에 대하여 흡착된 양은 흡착전의 농도와 흡착후의 농도를 측정하여 확인할 수 있다. 여러 가지 측정 방법이 가능하고, 측정 후 **Gibbs** 식의 사용과  $\sigma$ 의 측정은 쉽다.

## Adsorption Isotherms in Solid-Liquid Systems

흡착에 관계된 메카니즘은 흡착 **isotherm**으로 결정된다. 이때 중요하게 고려해야 할 조건은 다음과 같다.

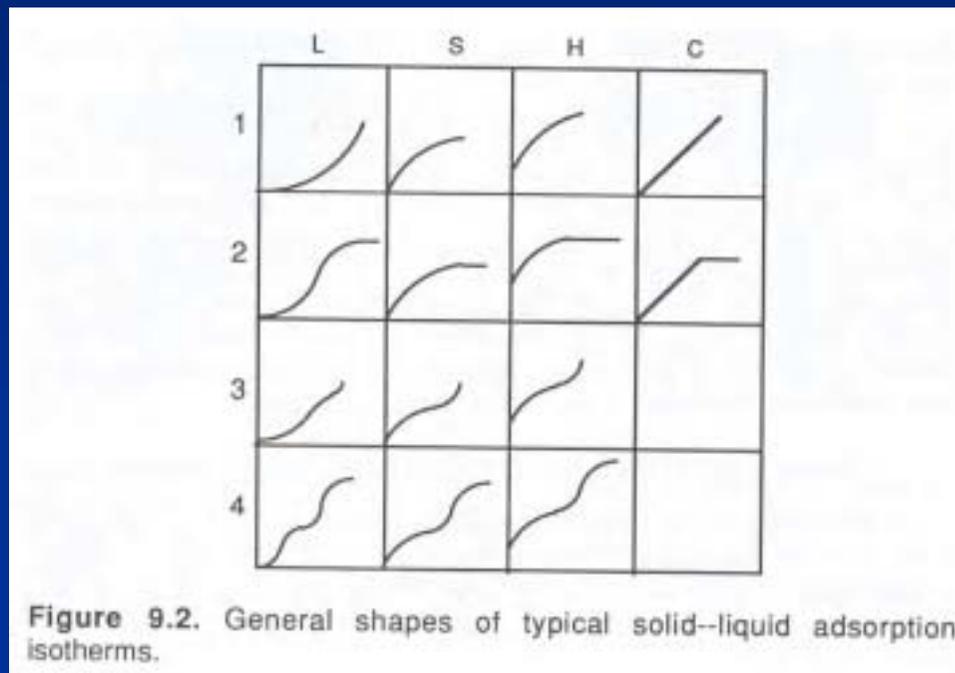
- 1) 흡착물과 흡착제의 상호작용 특성
- 2) 흡착 속도
- 3) 흡착 **isotherm**의 모양과 **plateaus**, 변곡점의 중요성,
- 4) 흡착정도 (단분자층 또는 다분자층)
- 5) 용매의 표면과의 상호작용
- 6) 흡착분자의 표면에서의 배향
- 7) 온도, 용매의 조성, **pH** 등 외부 요인

# Adsorption at Interface – Quantification of Adsorption

## Adsorption Isotherms in Solid-Liquid Systems

고체와 증기의 흡착인 경우에는 두 가지 분류된다. 강하고 비가역적인 흡착을 하는 경우와 약하고 가역적인 흡착을 하는 경우이다. 흡착 메커니즘이 여러 가지가 가능하기 때문에, 흡착곡선도 실험적으로 여러 종류가 나와있다. 비록 대부분이 두 가지로 분류되지만, 한 가지 만족스러운 이론이 전체 형태를 다룰 수 있어야만 한다.

이론적으로 설명이 가능한 흡착 곡선은 그림 9.2와 같다.



# Adsorption at Interface – Quantification of Adsorption

## Adsorption Isotherms in Solid-Liquid Systems

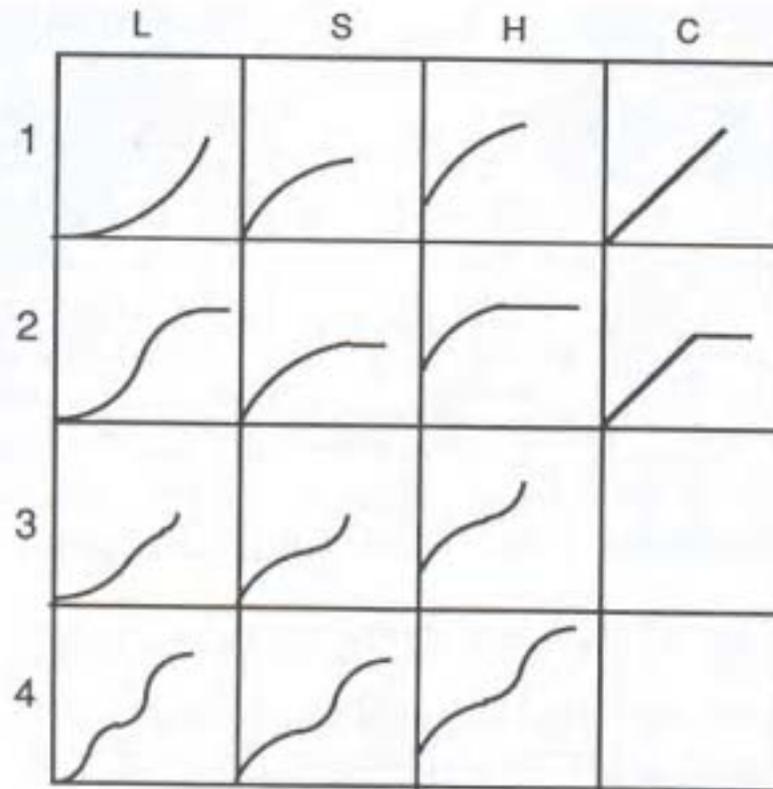


Figure 9.2. General shapes of typical solid-liquid adsorption isotherms.

각 그래프를 설명할 수 있어야 한다.

# Adsorption at Interface – Quantification of Adsorption

## Adsorption Isotherms in Solid-Liquid Systems

분류를 하게 되면 낮은 농도에서 4가지의 근본적인 **isotherm shape**을 갖게 된다. 여기서 높은 농도에서의 특성에 따라서 다시 분류가 된다.

**L-Class(Langmuir) isotherm**이 가장 보편적인 경우이다. 이것은 농도에 대하여 오목한 형을 갖는 초기영역(**L1**)이 특징적이다. 흡착물의 농도가 증가하면, **isotherm**이 **plateau (L2)**, 그 다음 다시 오목형을 이루는 (**L3**)를 볼 수 있으며, 다시 **plateau**를 만들면 (**L4**)가 된다.

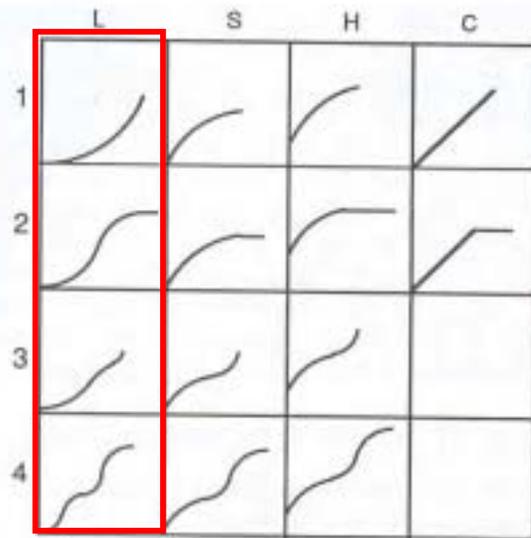


Figure 9.2. General shapes of typical solid-liquid adsorption isotherms.

# Adsorption at Interface – Quantification of Adsorption

## Adsorption Isotherms in Solid-Liquid Systems

**S-class isotherm**의 경우에는 농도에 대하여 볼록형으로 시작하는 (**S1**), 한번 꺾인 후 **S**형을 보이는 (**S2**), 농도가 더 높아지면 **L**형의 모양을 만드는 (**S3**)등을 볼 수 있다.

**H-class**는 **high affinity**를 갖는 것으로, 초기에 양의 농도를 갖고 있다. 높은 농도에서는 **L**과 **S**의 형태를 갖고 있다.

마지막 유형은 **C-class**이다. 직선형의 **isotherm**을 만든다. 균일한 고체에서는 발견되기 어렵고 **microporous**한 고체에서 발견된다.

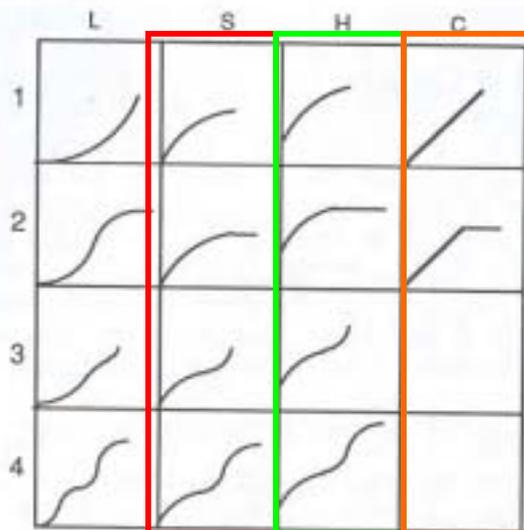


Figure 9.2. General shapes of typical solid-liquid adsorption isotherms.

### Adsorption and the modification of the Solid-Liquid Interface

- 표면에 계면활성 물질을 붙이는 것은 세척, 및 표면의 적심 성질의 변화, 미세 고체의 안정화 등 많은 공정에서 유용하다.
- 이러한 응용을 위하여, 계면활성제가 특정한 배향을 갖아야 하며, 각 성분에 따라서 원하는 특성을 제어할 수 있어야 한다.
- 다음에서 고체에서 계면활성제의 흡착 메카니즘과 흡착 배향에 미칠 수 있는 요소들을 다룬다.
- 일반적으로 고체 표면의 불균일한 특성은 이미 다루었다.
- 고체-증기의 흡착에 있어서 흡착 특성은 고체 표면의 특성에 매우 밀접한 관계가 있고, 이들이 용매 및 녹아있는 용질과 어떻게 접촉을 하는가가 중요하다. 이런 상호작용을 흡착 **isotherm**을 이용하여 연구하였다.

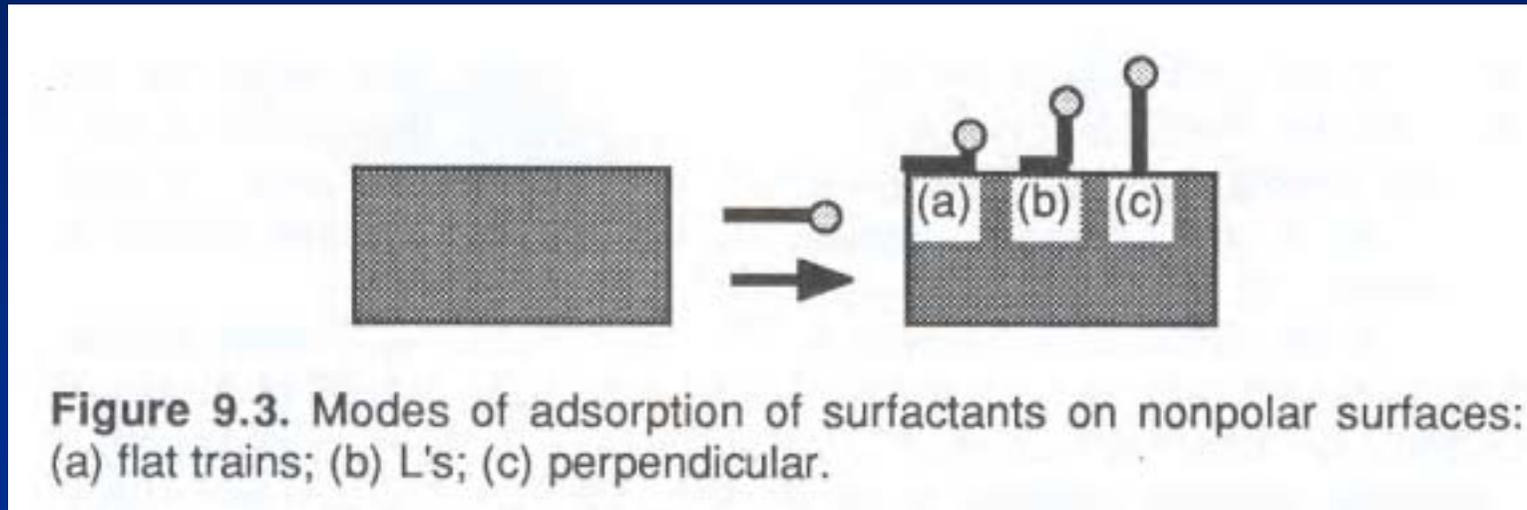
### Adsorption and the Nature of the Adsorbent Surface

흡착과정에 관여하고 있는 고체의 표면이 흡착하는 유형과 계면활성제의 흡착 정도를 결정하는 중요한 요소이다. 흡착 표면에 대하여는 다음과 같은 가능성 쉽게 떠올릴 수 있다.

- 1) 소수성 표면 (**polyethylene**)
- 2) 친수성 표면 그러나 불연속적인 표면을 갖지는 않는 표면 (**polyester and** 면과 같은 자연 섬유)
- 3) 전하를 띠고 있는 표면

### Nonpolar, Hydrophobic Surfaces

비극성인 표면에 흡착이 되는 힘은 **dispersion force**에 의한 것이다. 수용액에서 흡착된 분자의 배향은 친수기가 수용액 방향을 향하고 있게 된다. 흡착 초기에는 기차 모양이나 L자 형으로 표면에 흡착이 될 것이다. (그림 9.3 a, b)



흡착 정도가 늘어나면, 포화 될 때까지 분자의 배향이 점차 수직인 형태로 바뀌게 된다. (그림 9.3 c) 일반적으로 표면의 포화는 계면활성제의 **cmc** 부근에서 이루어 지는 것으로 알려져 있다.

### Nonpolar, Hydrophobic Surfaces

많은 경우 **isotherm**은 연속함수 이나, 가끔 꺾인 점을 보이는 경우도 있다. 대부분 꺾인 점은 갑자기 분자의 배향이 바뀌는 것에 의한다 (물론 조심스럽게 해석하여야 한다.). 기차나 L모양에서 수직 배향으로의 변화를 말하는 경우가 많다. 친수기가 바깥쪽으로 향하게 됨으로 층 위에 새로운 층의 형성이 어렵다. 따라서 대부분 단분자 층이 형성된다.

수용액이 아닌 비극성 용매에서 비극성 표면에 흡착을 연구한 실험은 많지가 않다. 이런 실험 중에는 많은 수가 탄화수소 용매에서 **carbon black**을 분산시키는 것이다. 이 경우에는 흡착된 분자가 다소 표면에 평행하게 배향되는 것을 볼 수 있다. 물론 이런 것은 **carbon** 표면의 역사 **history** (산화층 및 전하의 존재)에 관계 있다.

### polar, uncharged Surfaces

극성이고 비이온성인 표면은 많은 합성 고분자 (**polyester, polyamides, polyacrylates**) 및 자연 재료(**silk, cotton**)가 있다. 이런 물질의 표면을 변화시키는 것이 중요하기 때문에, 계면활성제의 흡착의 정도와 메카니즘을 이해할 필요가 있다. 이런 물질이 흡착은 비극성인 경우보다 어렵다. 여러 가지 힘이 작용되고 있고, 이들 힘의 균형이 분자의 배향이나 흡착정도를 결정하기 때문이다.

극성 표면에서 작용하는 힘은

- a) dispersion force
- b) dipolar interaction
- c) 수소 결합
- d) 산-염기 작용

### Polar, Uncharged Surface

분산력과 극성 상호작용간의 균형이 흡착 방식을 결정하는데 중요하다. 분산력이 강하게 되면 흡착이 비극성 표면에서의 흡착과 유사하다 (그림 9.3).

극성 상호작용이 강하게 되면 친수기가 표면을 향하고, 소수기가 용매를 향하는 방향으로 흡착이 이루어진다. (그림 9.4)

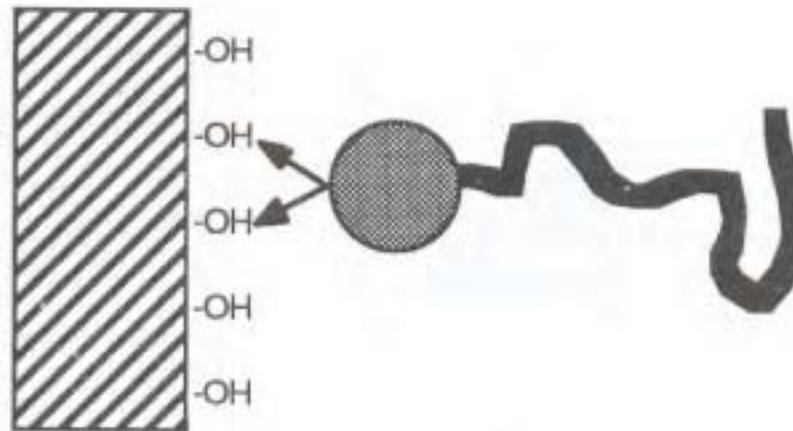


Figure 9.4. Schematic illustration of the orientation of adsorbed surfactant in the presence of specific interactions at polar surfaces.

### Polar, Uncharged Surface

당연히 이 두 흡착방식이 완전히 반대의 결과를 낳게 된다. 수용에서는 흡착물과 물과의 상호 작용이 또한 중요하게 작용한다.

두 힘의 균형이 엇비슷한 경우에는 조그만 변화에도 흡착방식의 변화가 있을 수 있다. (예, **pH, electrolyte content, presence of a co-solvent**)

### Surface Having Discrete Charges

이 표면이 가장 복잡하다. 표면의 특성 측면에서만 보면, 이 물질은 앞서 기술한 모든 흡착이 이루어진다.

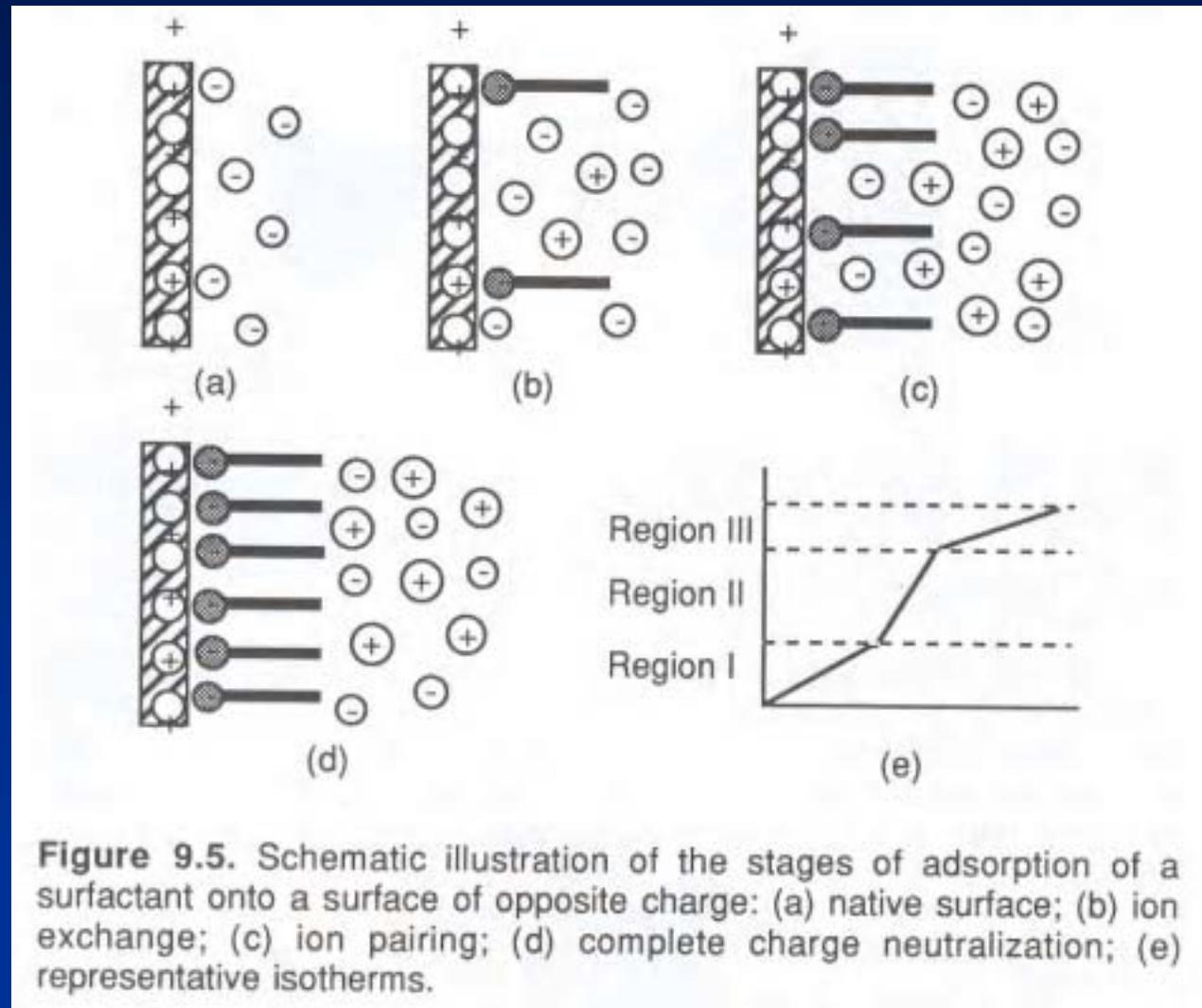
전하-전하 상호작용이 외부 요인 (pH, 중성 전해질, 비계면활성 용질 등)에 매우 민감하다.

전하를 갖고 있는 표면에 대한 공정은 모든 무기 산화물이나 염 (silica, alumina, titania, etc), 금속염화물, 이온성 공중합체를 함유하는 latex polymer, 단백질의 표면, cellulose 등의 응용에 중요성을 갖는다.

다음과 같은 응용 (pigment dispersions, paper making, textiles, pharmaceuticals, biomedical implant etc)에 계면활성제의 표면에 미치는 역할이 중요하다.

## Surface Having Discrete Charges

반대 전하를 갖고  
있는 표면에 흡착되는  
경우에는  
흡착 메커니즘에  
따라서  
세 개의 다른 영역이  
존재한다. (그림 9.5)



### Surface Having Discrete Charges

#### 1) 흡착된 반대 이온이 계면활성제로 바뀌어지는 **ion exchange mechanism**

- 표면의 전기적 특성은 변하지 않는다.

#### 2) 흡착이 계속되고, **ion-pairing**

- 표면 전하의 감소가 이루어진다. 표면 및 **zeta** 전위가 0이 되는 방향으로 추진

이 경우 흡착속도가 대체적으로 빠르다. 이는 전기적인 인력과 함께 **lateral interaction**이 작용하기 때문이다.

#### 3) **zero point charge(ZPC)**를 지나면서 흡착이 완전히 이루어진 상태.

이 경우는 **lateral** 상호작용이 중요하고, 집합체나 **hemimicelle** 등을 형성할

수 있다.

분자간의 상호 작용이 적어서 **head group**의 반발력을 이겨낼 수 없으면, 흡착 추진력도 떨어지고, **hemimicelle** 형성도 없게 된다. 분산력이 주를 이룰 경우에는, 흡착이 많이 이루어짐으로 인하여 전하의 반전이 이루어 질 수 있다.

## ENVIRONMENTAL EFFECTS ON ADSORPTION

### 전해질

앞서 기술하였듯이 수용액에서 전해질이나 pH의 영향으로 흡착의 변화가 있을 수 있다.

전해질의 농도가 매우 높은 경우에는 이온의 교환이 주를 이룬다. 분산력에 의한 것과 소수기끼리의 상호작용은 작게 된다. 전기이중층의 두께도 작아질 뿐만 아니고, 반대 전하끼리 잡아당기는 힘과 같은 전하끼리 미는 힘도 줄어든다. 이 경우 직선적 흡착이 이루어지고, 앞서 이야기했던 모든 상호 작용이 거의 작용 못한다. (즉 모든 힘이 다 작다.)

**polyvalent** 양이온,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , 등이 있으면 흡착이 증가한다. 이런 이온들은 음이온으로 하전된 표면을 효율적으로 중화시키고, 전하간 반발력을 줄인다. 음전하의 표면과 음이온성 계면활성제를 단단하게 엮어주는 역할을 한다.

## ENVIRONMENTAL EFFECTS ON ADSORPTION

### 전해질

앞서 기술하였듯이 수용액에서 전해질이나 pH의 영향으로 흡착의 변화가 있을 수 있다.

전해질의 농도가 매우 높은 경우에는 이온의 교환이 주를 이룬다. 분산력에 의한 것과 소수기끼리의 상호작용은 작게 된다. 전기이중층의 두께도 작아질 뿐만 아니고, 반대 전하끼리 잡아당기는 힘과 같은 전하끼리 미는 힘도 줄어든다. 이 경우 직선적 흡착이 이루어지고, 앞서 이야기했던 모든 상호 작용이 거의 작용 못한다. (즉 모든 힘이 다 작다.)

**polyvalent** 양이온,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , 등이 있으면 흡착이 증가한다. 이런 이온들은 음이온으로 하전된 표면을 효율적으로 중화시키고, 전하간 반발력을 줄인다. 음전하의 표면과 음이온성 계면활성제를 단단하게 엮어주는 역할을 한다.

## ENVIRONMENTAL EFFECTS ON ADSORPTION

### 온도

온도의 영향은 다른 것에 비하여 적으나, 온도가 올라가면 흡착이 줄어든다.

중성계면활성제가 수소결합에 의하여 용해되어 있으면, 온도에 반비례하여 흡착이 된다. 즉 온도가 올라가면 흡착이 증가한다. 계면활성제의 **Krafft point**에서 흡착이 최대가 되는 경우가 종종 있다.

### pH

약산이나 염기성인 경우에는 산도에 따라서 흡착이 달라진다. **Proteins, cellulosics and many polyacrylates** 의 경우 pH에 민감하다.

산도가 높으면 표면이 양전하를 띠게 되는 경우가 많다. **Carboxy acid**의 경우에는 +가 되지는 않지만 이온화를 하지 않는다.

어찌하였건, 음전하를 갖고 있는 **surfactant** 가 표면에 더 잘 붙는다.

- **Polyaniline**과 **poly-sulfonate**의 흡착에 응용

### THE EFFECTS OF ADSORPTION ON THE NATURE OF THE SOLID SURFACE

#### 이온 교환

고체 표면에 **surfactant**가 흡착하게 되면, 표면 특성에 미치는 영향은 흡착 **mechanism**에 매우 의존하게 된다. 전하가 많이 하전된 표면의 경우, 만약 흡착이 이온 교환 (**ion exchange**,  $+ \rightarrow +$ , 또는  $- \rightarrow -$  로)에 의한 것이라면, 표면의 전기적 특성은 많이 변하지 않는다.

#### ion-pairing

반면 **ion-pairing**에 의한 것이라면 **Stern layer**에서의 **potential**은 완전히 중성이 될 때까지 줄어들게 된다.

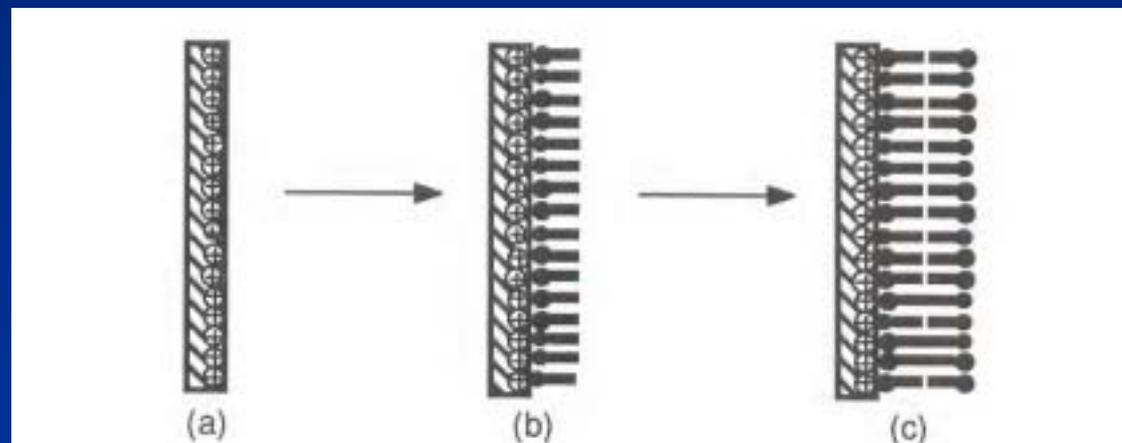
입자가 전하의 반발에 의하여 안정성이 유지되고 있는 경우에 이와 같이 **ion-pairing**이 일어나게 만들면 입자들의 전하가 줄어들게 되면서 안정성을 잃고 **coagulation** 또는 **flocculation**이 일어나게 된다.

## THE EFFECTS OF ADSORPTION ON THE NATURE OF THE SOLID SURFACE

### Surfactant 흡착

**Ion exchange** 또는 **ion pairing**에 의하여 **surfactant**가 표면에 흡착되는 경우 : **surface**가 **hydrophobic** 한 **group**이 바깥쪽을 향하면서 **hydrophobic** 한 표면이 된다. 물에 잘 적셔지지 않는다.

이런 표면은 **dispersion force**에 의하여 계속 흡착이 일어날 수 있다. 표면 전하가 기존의 전하와 반대가 되게 된다. 그림 9.6



**Figure 9.6.** Illustration of surface charge reversal by surfactant adsorption: (a) native surface (counterions omitted); (b) complete charge neutralization; (c) in large excess of surfactant, charge reversal by bilayer adsorption.

표면이 물에 젖는 **System**에서는 흡착으로 물에 젖는 능력은 감소하고 좀 더 비극성인 **phase**와 상호작용을 크게 한다.

## THE EFFECTS OF ADSORPTION ON THE NATURE OF THE SOLID SURFACE

### Surfactant 흡착

공업적으로는 **mineral** 원석의 분리를 위한 **foam flotation process**에서 계면활성제의 흡착을 이용한다. 서로 다른 **mineral**의 경우 표면의 전하가 다르기 때문에 적절한 계면활성제를 적당한 농도로 사용하면 분리를 잘 할 수 있다.

**Colloid system** 뿐만 아니고, 넓은 면에 대해서도

(**waterproofing**에서) **wetting** 또는 **non-wetting** 성질

**Detergency**, **lubrication**, **the control of fluid flow through porous media (crude oil production)**, **corrosion control** 등에도 중요하다.