

工學博士學位論文

白金觸媒上에서 一酸化窒素와 一酸化炭素와의
反應에 미치는 黃의 影響

The Effects of Sulfur on the Reaction
between Nitric Oxide and Carbon Monoxide
on Polycrystalline Platinum Catalyst

서울大學校 大學院

工業化學科

朴 允 錫

白金觸媒上에서 一酸化窒素와 一酸化炭素와의
反應에 미치는 黃의 影響

The Effects of Sulfur on the Reaction
between Nitric Oxide and Carbon Monoxide
on Polycrystalline Platinum Catalyst

指導教授 李 鎬 仁

이 論文을 工學博士 學位論文으로 提出 함.

1989年 6月 日

서울大學校 大學院

工業化學科

朴 允 錫

朴允錫의 工學博士學位論文을 認准 함.

1989年 7月 日

委員長 李 賢 九 

副委員長 李 鎬 仁 

委員 李 淳 南 

委員 이 지 하 

委員 이 정 학 

요 약

본 연구에서는 자동차배기가스 정화용 촉매계에서 중요하게 취급되는 반응인 CO와 NO와의 산화환원반응에 대한 대표적인 촉매독인 S의 영향과 피독된 촉매의 재생에 관하여 알아보았다. 실험은 초고진공하에서 열탈착 분석기술과 정상상태 실험에 의하여 주로 이루어졌으며, 실험의 진행순서는 각 반응물의 흡탈착실험의 기본적인 단계에서부터 공업적인 적용에 쓰일 수 있는 응용적인 단계까지 순차적으로 전개되었다.

CO와 NO의 흡탈착실험에 의하면, 300 K에서 Pt 표면에 먼저 흡착한 α -CO는 α -NO의 흡착을 간접적으로 방해하며 α -CO와 α -NO 사이에는 심한 반발력이 작용한다. CO TDS 스펙트라 상에서 β 피크를 주는 활성점은 NO TDS 스펙트라 상에서 β 피크를 주는 활성점과 동일한 위치를 차지하며, 10 L 이상의 CO가 노출된 Pt 표면위로의 β -NO 흡착은 완전히 차단된다. β -NO는 CO와 반응하여 CO_2 를 생성하는데 큰 활성을 보이며, CO_2 생성반응은 NO의 분해로 생긴 O(a)와 CO(a)와의 결합으로 진행된다.

CO와 NO와의 촉매반응 실험에 의하면, Pt표면에서 CO와 NO와의 정상상태 반응은 Langmuir-Hinshelwood 반응기구를 따라 일어나며 반응의 율속단계는 흡착 NO의 분해반응임을 알 수 있다. 하지만 반응에 미치는 반응물의 압력에 의한 영향은 표면흡착질의 농도에 따라 해석되어야 하며, 반응기구는 정량적으로 해석이 힘든 복잡한 여러 단계를

포함한다. CO와 NO의 압력이 각각 1×10^{-7} Torr일 경우, CO₂ 생성반응 속도는 560 K에서 최대의 값을 가진다.

CO와 NO와의 촉매반응에 미치는 S의 영향에 관한 실험은 먼저 각 반응물에 미치는 S의 영향을 알아본 후, 반응에 미치는 S의 영향을 알아 보았다. S는 직접적인 물리적 흡착방해와 간접적인 전자적 영향에 의하여 CO와 NO의 흡착을 방해하며, 전자적 영향에 의하여 각 반응물의 흡착에너지를 감소시킨다. Pt 표면위에서 흡착된 S는 island 형태로 존재하며, S에 의한 전자적인 영향은 주위의 모든 흡착점에 미치는 long-ranged 한 경향을 가진다. Pt 표면에서 CO와 NO와의 반응은 S에 의하여 선택적으로 피독된다.

S로 피독된 촉매의 재생은 가열과 O₂와의 반응에 의하여 이루어졌다. CO 흡착능의 회복실험에 의하면 CO의 흡착에 영향을 미치는 S(a)는 약 810 K에서 탈착을 시작하여 1300 K 이상의 온도에서는 완전히 제거된다. S(a)의 일부는 800 K 이하의 온도에서 일정시간 annealing 하면 결합에너지가 더 큰 형태로 이동하며 그 역의 과정도 성립한다. 한편 SO₂의 생성반응은 S(a)와 O(a)의 결합에 의하여 진행되며 반응은 두 흡착질 island의 경계선에서 일어나는 것으로 보인다.

ABSTRACT

The effects of sulfur on the catalytic reaction between CO and NO on polycrystalline platinum surface and the regeneration of the sulfur-poisoned catalyst have been studied using the techniques of thermal desorption spectroscopy and steady-state experiment under ultra-high vacuum conditions. This study has been performed successively from the fundamental adsorption and desorption phenomena of each reactant gas to the applied areas.

The α -CO preadsorbed at 300 K prevents indirectly NO from adsorbing on the sites giving α -NO peak. The repulsive force between α -CO and α -NO is very strong, but a small amount of α -NO adsorbs even on the surface of platinum saturated by 50 L CO exposure. The adsorption sites for β -CO coincide with those for β -NO, and CO preadsorbed by 10 L exposure blocks entirely the adsorption sites for β -NO. β -NO reacts readily with adsorbed CO producing carbon dioxide and molecular nitrogen.

The steady state reaction between CO and NO occurs via Langmuir-Hinshelwood reaction mechanism. And the rate-determining step is the dissociation of adsorbed NO. The effects of reactant pressure on the reaction may be understood in consideration of the surface concentrations of adsorbates. With the pressures of

CO and NO of each 1×10^{-7} Torr, the CO_2 formation rate shows a maximum at 560 K.

The adsorbed sulfur may exist on the surface of platinum in the form of islands. Sulfur weakens both the adsorption of CO and NO by direct site blocking and indirect electronic effect. And sulfur also reduces the adsorption energy of adsorbates by the long-ranged electronic effect. The platinum catalyst in the reaction between CO and NO is poisoned by S(a) selectively.

The regeneration of sulfur-poisoned platinum has been performed by heating and oxidation. The S(a) influencing on CO adsorption starts to desorb at 810 K, and is completely removed from the surface above 1300 K. A part of S(a) is changed in the adsorption state by annealing at 800 K from weakly bound state to strongly bound one, and the reverse transformation occurs even at room temperature. SO_2 formation reaction proceeds via combination of S(a) and O(a).

List of figures

Fig. 1. Scheme of the donor-acceptor interaction of CO molecule with the surface of transition metal -----	6
Fig. 2. S coverage of the (111) and the (100) surface as a function of heating -----	11
Fig. 3. Schematic diagram for the relation of each experimental steps -----	13
Fig. 4. The schematic diagram of the ultrahigh vacuum system used in TDS studies -----	15
Fig. 5. Detailed diagram of the Pt-target (top view) -----	17
Fig. 6. AES spectrum obtained for a clean Pt surface -----	18
Fig. 7. Uptake spectrum of CO on (a) CO-saturated Pt, (b) clean Pt at 300 K -----	23
Fig. 8. The change of the sticking coefficient (S) with increasing surface coverage with CO on clean Pt at 300 K -----	24
Fig. 9. CO TDS spectra following various CO exposures to the sample -----	26
Fig. 10. NO TDS spectra following NO exposures to the sample -----	29
Fig. 11. N ₂ TDS spectra following various NO exposures	

to the sample -----	31
Fig. 12. TDS spectra for NO, O ₂ , and CO ₂ after 5 L exposure of NO -----	32
Fig. 13. NO TDS spectra after 10 L NO exposure on the CO-preadsorbed Pt surface -----	34
Fig. 14. NO TDS spectra after 10 L NO exposure followed by various CO exposures -----	36
Fig. 15. CO ₂ TDS spectra after 5 L NO exposure on the CO-preadsorbed Pt surface -----	38
Fig. 16. Total amount of CO ₂ desorbed as a function of preadsorbed CO -----	40
Fig. 17. Steady-state CO ₂ formation rate as a function of temperature. The pressures of CO and NO is each fixed at 1×10^{-7} Torr -----	43
Fig. 18. Steady-state CO ₂ formation rate as a function of CO pressure for fixed temp.= 650 K and $P_{\text{NO}} =$ 1×10^{-7} Torr -----	46
Fig. 19. Steady-state CO ₂ formation rate as a function of CO pressure for fixed temp. (○: 490 K, ●: 720 K) and $P_{\text{NO}} = 1 \times 10^{-7}$ Torr -----	48
Fig. 20. Steady-state CO ₂ formation rate as a function of NO pressure for fixed temp.= 650 K and $P_{\text{CO}} = 1 \times 10^{-7}$ Torr -----	50

Fig. 21. Thermal desorption spectra for CO, NO, CO ₂ after 2 L NO exposure to the 2 L CO predosed Pt -----	52
Fig. 22. Geometric and electronic effects in S poisoning ----	57
Fig. 23. S desorption spectra following various H ₂ S exposures to the sample -----	58
Fig. 24. CO sticking coefficient as a function of CO exposure for three initial conditions: O - clean surface, ● - 2 L H ₂ S predosed surface, ⊙ - 3 L H ₂ S predodsed surface -----	61
Fig. 25. 5 L CO desorption spectra from partially S-covered Pt -----	62
Fig. 26. The imaginative features of adsorbed S in region i), ii), iii) -----	64
Fig. 27. The series of CO TDS spectra from three partially S-covered Pt surfaces -----	65
Fig. 28. The normalized total amount of CO desorbed (●) and α peak height (○) as a function of amount of preadsorbed S -----	67
Fig. 29. 3 L NO desorption spectra from partially S-covered Pt -----	69
Fig. 30. N ₂ TDS spectra after 3 L NO exposure to the partially S-covered Pt -----	71

- Fig. 31. CO₂ TDS spectra after 3 L mixed gas(mole ratio of CO to NO = 1.16) to the partially S-covered Pt ----- 72
- Fig. 32. Temperature programed CO₂ formation rate as a function of the amount of preadsorbed S. The mole ratio of CO to NO is 1.16 and Pt is exposed to 3 L ----- 73
- Fig. 33. The change of activity for the reaction between NO and CO after introducing 2×10^{-8} Torr H₂S at time zero as a function of time. The mole ratio of CO/NO is 2.5 and the total pressure in the system is 2×10^{-7} Torr. And the temperature of the sample is (a) 420 K, (b) 560 K, and (c) 715 K -- 75
- Fig. 34. The normalized area of the CO TDS spectra obtained by 5 L CO exposure at room temperature after heating fully S-poisoned sample to the corresponding temperature for 90 sec ----- 78
- Fig. 35. The normalized area of the CO TDS spectra obtained by 5 L CO exposure at 300 K after heating fully S-poisoned Pt to the given temperature for 30 min ----- 80
- Fig. 36. CO TDS spectra after 5 L CO exposure from surfaces of two initial conditions: (a)

the surface annealed by heating schedule	
used in Fig. 35 to 1300 K, and (b) the	
surface after letting (a) surface to lapse	
for 20 hours -----	81
Fig. 37. The normalized areas of CO TDS spectra obtained	
after 5 L CO exposure as a function of annealing	
time of the fully poisoned sample at 800 K -----	83
Fig. 38. CO TDS spectra after 5 L CO exposure from	
various surfaces : (a) the clean surface,	
(b) the surface poisoned by 3 L H ₂ S exposure,	
(c) the (b) surface after annealing at 730 K	
for 10 min, (d) the (c) surface after annealing	
at 790 K for 10 min. The surfaces after letting	
(d) surface to lapse for 5 min(e), 10 min(f),	
20 and 40 min(g) -----	85
Fig. 39. O ₂ desorption spectra following various O ₂	
exposures to the clean sample -----	89
Fig. 40. 3 L O ₂ desorption spectra from various H ₂ S	
presorbed samples -----	90
Fig. 41. SO ₂ desorption spectra after 3L O ₂ exposure	
on the various H ₂ S-presorbed samples -----	92
Fig. 42. Steady-state SO ₂ formation rate as a function of	
temperature -----	94

Fig. 43. Steady-state SO₂ formation rate as a function of O₂
pressure for fixed temp. = 1170 K and P_{H₂S} = 5 x 10⁻⁸
torr ----- 95

List of schemes

Scheme 1. The model for reaction between NO and CO on Pt -----	55
Scheme 2. The effects of S on CO, NO adsorption and reaction between two reactants -----	76
Scheme 3. S adlayer behavior according to thermal treatment -----	87
Scheme 4. The model for reaction between H ₂ S and O ₂ on Pt -----	97

목 차

요약	I
Abstract	III
List of figures	V
List of schemes	XI
1. 서론	1
1.1. 연구의 배경	1
1.2. 현재까지의 연구결과	4
1.2.1. CO와 NO와의 반응	4
1.2.2. S에 의한 피독현상	9
1.3. 연구의 범위	10
2. 실험	14
2.1. 초고진공장치	14
2.2. 실험자료를 얻는 방법	20
3. 결과 및 고찰	22
3.1. CO와 NO의 흡탈착 현상	22
3.1.1. CO의 흡탈착 현상	22
3.1.2. NO의 흡탈착 현상	28

3.2. CO와 NO의 공흡착 현상 -----	33
3.2.1. NO의 흡착과정에 미치는 CO의 영향 -----	33
3.2.2. CO와 NO의 상호작용 -----	37
3.3. 정상상태 하에서 CO와 NO와의 반응 -----	41
3.3.1. 이론적 고찰 -----	41
3.3.2. 반응온도의 영향 -----	42
3.3.3. CO 압력의 영향 -----	45
3.3.4. NO 압력의 영향 -----	49
3.3.5. CO와 NO와의 반응 메카니즘 -----	51
3.4. CO와 NO와의 반응에 대한 S의 피독현상 -----	53
3.4.1. S의 탈착현상 -----	56
3.4.2. CO의 흡착과정에 미치는 S의 영향 -----	60
3.4.3. NO의 흡착과정에 미치는 S의 영향 -----	68
3.4.4. CO와 NO와의 반응에 미치는 S의 영향 -----	70
3.5. S로 피독된 Pt의 재생 -----	74
3.5.1. 가열에 의한 재생 -----	74
3.5.2. O ₂ 와의 반응에 의한 재생 -----	86
3.5.2.1. O ₂ 의 흡탈착 현상 -----	86
3.5.2.2. O ₂ 의 흡착과정에 미치는 S의 영향 -----	88
3.5.2.3. O ₂ 와 흡착 S와의 반응 -----	91
4. 결 론 -----	98
4.1. CO와 NO의 흡탈착 및 공흡착 현상 -----	98

4.2. CO와 NO와의 반응 -----	98
4.3. CO와 NO와의 반응에 대한 S의 피독현상 -----	99
4.4. S로 피독된 Pt의 재생 -----	99
4.5. 연구결과의 적용범위 -----	100
5. 참고문헌 -----	101
약어 및 사용기호 -----	110

1. 서 론

1.1. 연구의 배경

인간의 산업이 고도로 발달함에 따라 인간삶의 근원인 자연환경은 점점 더 회복할 수 없이 계속 파괴되어 왔으며, 최근에 들어 이러한 환경오염의 방지 및 손상된 환경의 회복에 관한 노력이 활발하게 진행되고 있다. 환경오염은 수질오염과 대기오염의 두 분야로 분류되며 이중 대기오염이 수질오염보다 화학공업과 더 밀접한 관계가 있다. 대기의 주된 오염원으로서 분진, 일산화탄소(CO), 황산화물(SO_x), 질소산화물(NO_x), 및 탄화수소(HC) 등을 들 수 있으며 오염원의 방출원으로는 발전소, 공장 및 자동차 등을 고려할 수 있다[1]. 세 방출원 중 자동차가 최근 그 수의 급증에 따라 대기오염에서 큰 비중을 차지하고 있다. 자동차 배기가스에는 주로 CO , 이산화탄소(CO_2), NO_x , HC , 약간의 이산화황(SO_2) 및 분진과 매연이 포함되어 있으며, 이들 중 자동차 배기가스 정화용 촉매에 의해 처리할 수 있는 것은 CO , NO_x , 및 HC 등이다[2]. 현재 사용되고 있는 자동차 배기가스 정화용 촉매로는 백금(Pt), 로듐(Rh) 및 팔라듐(Pd) 등을 주성분으로 하는 삼원촉매(three-way catalyst)가 대부분이다. 자동차 배기가스 촉매계 내에서 일어날 수 있는 가장 바람직한 촉매반응은 CO 에 의해서 NO_x 를 인체에 무해한 질소(N_2)나 CO_2 로 전환하는 반응이다. 이러한 촉매계 내에는 소량의 SO_2 가 존재하기 때문에 이에 의한 촉매의 비활성화가 필연적으로 일어난다.

일반적으로 모든 촉매는 사용시간이 경과함에 따라 촉매의 활성이 저하되며, Bartholomew[3]에 의하면 촉매의 비활성요인은 다음의 네가지로 구분할 수 있다. 그 첫째는 촉매독이 촉매의 활성점에 강하게 흡착됨으로써 촉매의 활성이 저하되는 피독현상(poisoning)이고, 둘째는 표면탄소질이나 먼지와 같은 오염물질이 촉매의 활성점을 덮거나 담체의 기공을 막는 경우인 오염현상(fouling)이고, 셋째는 비교적 높은 온도에서 촉매 금속의 결정크기가 커져서 결과적으로 활성면적이 감소되는 경우인 소결현상(sintering)이며, 넷째는 촉매금속이 주위의 기체와 결합하여 승화성이 있는 화합물을 형성함으로써 비교적 낮은 온도에서 쉽게 촉매금속이 제거되는 경우인 기상승화현상(vapor transport) 등이다. 이상의 네가지 비활성 요인 중에서 가장 많은 연구가 이루어지고 있는 분야는 피독현상에 관한 것이며, 가장 중요한 촉매독으로는 수소화반응, 메탄화반응, 수증기개질 반응 및 Fischer-Tropsch 반응 등에서 촉매활성에 강력한 영향을 미치는 황(S)을 꼽을 수 있다. S에 의한 촉매의 피독현상은 구조적 영향[4]과 전자적 영향 또는 이들의 복합적인 영향[5,6] 등에 기인하는 것이라는 많은 연구팀들의 각각 다른 주장들이 있지만 현재까지는 그 이론이 확실하게 정립되지 못한 실정에 있다. 한편, S에 의한 피독현상은 촉매재생의 관점에서 본다면 비가역적인 현상으로서 반응계 내로 도입되는 S가 제거되거나 간단한 처리를 하더라도 촉매의 활성이 재생되지 않는다[7]. 이러한 비가역적인 촉매 피독현상을 일으키는 촉매계에서 촉매의 활성유지나 재생을 위한 연구는 산업적으로 상당히 중요한 위치를 차지하고 있기 때문에 많은 연구가 진행되고 있지만 팔목할만한 진전을 보이지 못하

고 있다. 촉매를 촉매독으로부터 보호하는 소극적인 방법으로는 반응물이 반응제 내에 도입되기 전에 반응물내의 촉매독을 가능한 한 최대한 제거하여 촉매의 수명을 원하는 기간까지 연장하는 것[8]과 촉매제조나 촉매의 전처리시 촉매독의 흡착을 저지하는 첨가제를 촉매에 투입하여 촉매의 피독저항성을 증가시키는 것[9-15], 또한 촉매의 활성감소를 방지할 수 있는 구간을 설정하여 피독속도를 감소시키는 것[16] 등이다. 하지만 이러한 소극적인 방법으로는 얼마간 촉매의 수명을 연장할 수는 있지만 시간이 오래 경과하면 언젠가는 촉매의 활성이 원하는 수준 이하로 떨어지게 된다. 반면에 적극적인 촉매 보호방법은 피독된 촉매를 여러가지 방법[17-20]을 써서 재생하는 것인데 이 분야의 연구는 많이 이루어지지 못한 실정에 있다.

과거의 촉매개발 과정을 살펴보면 대부분이 우연한 방법이나 우연한 실험적 발견에 의하여 응용이 이루어져 왔고, 촉매현상에 대한 과학적인 이해는 그 후에 이루어 졌다. 이러한 의미에서 촉매연구는 하나의 학문이라기 보다는 예술이라고 불린 것이 타당하다고 볼 수 있다. 매우 복잡한 촉매현상에 관한 체계적인 이론을 정립하여 합리적인 촉매설계에 적용하기 위하여 가장 먼저 연구하여야 할 분야는 기초과학적인 촉매연구이다. 기초과학적인 차원에서의 촉매연구는 1950년대에 들어와 고진공 기술의 발달과 최신 표면분석기기들의 개발에 힘입어 급속히 발전했으며, 이러한 표면화학 분야의 기초과학적인 연구결과는 실제적인 반응을 연구하고 촉매를 제조하는 거시적인 촉매연구에 중요하게 적용되고 있다[21].

본 연구에서는 반응으로는 환경오염 특히 자동차 배기가스 오염에

서 중요하게 취급되는 반응인 일산화질소(NO)의 CO에 의한 환원반응을 선택하고, 촉매로서는 삼원촉매의 주된 구성금속의 하나인 Pt를 선정하여 이러한 촉매반응에 미치는 S의 영향에 관하여 알아 보았으며 피독된 촉매의 재생에 관한 연구도 행하였다. 실험은 초고진공하에서 열탈착 분석기술(Thermal Desorption Spectroscopy : TDS)에 의하여 이루어졌으며, 실험의 진행순서는 가장 기초적 단계인 각 반응물의 흡탈착 실험에서 시작하여 공업적인 적용에 쓰일 수 있는 응용적인 단계까지 순차적으로 전개하였다. 이러한 실험의 순차적인 전개방식은 이론과 실제의 연결이라는 관점에서 최근의 촉매연구 동향에 비추어 볼 때 그 의의가 크다고 할 수 있다.

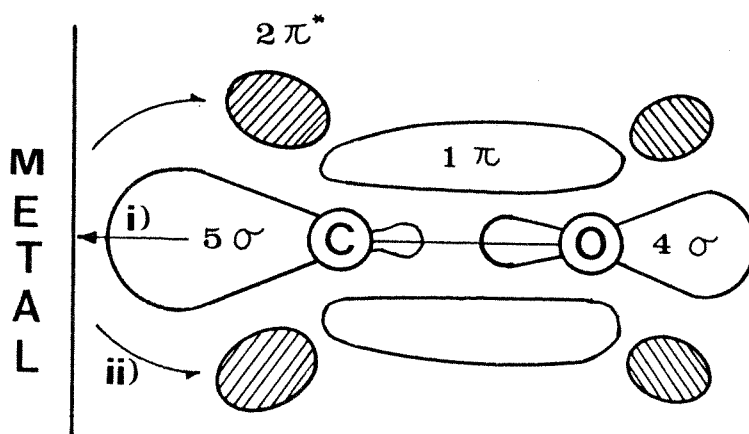
1.2. 현재까지의 연구결과

1.2.1. CO와 NO와의 반응

CO는 간단한 분자구조를 가지며, 단순한 흡착과정을 경유하여 표면에 흡착하기 때문에 표면연구에 많이 사용되고 있다. CO에 관한 연구는 LEED(Low Energy Electron Diffraction)[22], 일함수[23], IR(Infrared Spectroscopy)[24], XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) [25], TDS[26] 등의 분석방법에 의하여 광범위하게 연구되었다. Collins 등에 의하면[27], Pt에서 얻은 CO TDS 스펙트럼 상에서는 두 개의 탈착피크가 나타나며, 이들 피크에 대한 탈착활성화 에너지는 각

각 32, 25 kcal/mol이고, Pt 원자의 표면밀도를 1.5×10^{15} atoms/cm²로 가정했을 때 포화 피복율은 약 0.25의 값을 가짐을 알 수 있다. CO가 금속위에 화학흡착하는 과정은 금속카보닐의 결합형성 과정과 매우 유사하며, 탄소원자를 통하여 금속표면과 결합하고 흡착 CO의 분자축은 표면과 수직인 상태에 있다. Cotton과 Wilkinson에 따르면[28], 금속과 CO는 σ 결합과 π -backbonding에 의하여 강하게 결합되어 있으며 이러한 결합형태는 Fig. 1에 잘 나타나 있다. CO는 흡착표면의 조건과 흡착상황에 따라서 분자상태로 흡착하거나 분해하여 흡착한다. 전이금속 중 텅스텐(W)과 몰리브덴(Mo)은 실온에서도 CO를 쉽게 분해하며, 니켈(Ni), 코발트(Co), 루테튬(Ru)등은 약간 상승된 온도에서 CO를 분해하는 반면, Pt, 이리듐(Ir), 팔라듐(Pd)등은 CO를 분해하지 않는 것으로 알려져 있다. 하지만 특수한 온도, 압력, 표면구조 하에서는 Pt도 CO를 분해할 수 있다[29].

NO는 Pt표면에 bridged나 terminal 형태로 Pt원자와 질소원자와의 결합에 의하여 흡착되어 있으며, 표면상태에 따라서 많은 차이가 있지만 일반적으로 표면온도의 증가에 따라서 N원자와 O원자로 분해한다고 알려져 있다[30]. 한편, NO는 반결합성 궤도에 전자를 하나 가지고 있기 때문에 화학결합시 전자를 내어줄 수도 있고 받아들일 수도 있어서 금속표면과 여러가지의 결합상태를 가질 수가 있다. 또한 NO는 N₂나 CO보다 더 낮은 분해에너지를 가지기 때문에[31], 초고진공하에서 금속표면에 분자상태로도, 분해된 상태로도 존재할 수 있게 되어 금속표면과 분자간의 상호작용에 관하여 중요한 정보를 제공하는 분해반응 연구에 많이 사용되고 있다. Ibach와 Lehwald[32]는 EELS(Electron



- i) The formation of the metal $\leftarrow$ carbon σ bond
- ii) The formation of the metal $\rightarrow$ carbon π bond

Fig. 1. Scheme of the donor-acceptor interaction of CO molecule with the surface of transition metal. The arrows indicate the direction of electron transfer[28].

Energy Loss Spectroscopy) 실험에 근거하여, NO의 흡착형태가 피복율이 낮을 때는 직선형이나 피복율이 높아짐에 따라 $(NO)_2$ 의 dimer형으로 전환한다고 제안하였다. Gorte와 Gland[33]는 Pt(110)에서의 EELS 실험결과에 근거하여, NO의 피복율이 낮을 때는 bridge-bound NO로 존재하나 피복율이 높아짐에 따라 terminally-bound NO로 바뀐다는 multiple-adsorption-site 모델을 제안하였다. 한편 Dunn 등[34]은 Pt에서의 IR 실험결과에 근거하여, NO의 피복율이 낮을 때는 짧은 chain의 NO로 존재하다가, 피복율이 높을 때는 긴 chain의 NO로 존재한다는 broken-chain 모델을 제안하였다. 지금까지의 여러 실험결과를 종합하여 보면 낮은 압력하에서는 multiple-adsorption-site 모델이, 높은 압력하에서는 broken-chain 모델이 유효시 되고 있으나, 아직까지 정설로 받아들여진 이론은 없다. NO는 Pt위에 상온에서 분자상태로 흡착하며 온도상승으로 부분적인 분해가 일어나고, 분해반응은 표면상태에 따라서 매우 현저한 차이를 보인다[35]. NO의 분해반응에 대한 활성은 Pt(100), Pt(110), Pt(111)의 순으로 감소한다[36]. NO의 분해반응은 NO와 분해 생성물인 O원자와의 경쟁흡착에 대한 Langmuir-Hinshelwood 속도표현으로 나타낼 수 있다[37].

Gorte와 Schimidt의 Pt(111)위에서 CO와 NO의 공흡착 실험에 의하면[38], NO의 탈착온도까지 가열하여도 공흡착된 CO와 NO 사이에서는 반응이 일어나지 않으며 100 K의 온도에서 두 기체는 경쟁적으로 촉매 표면에 흡착하나 각각 표면에 흡착되어 있는 다른 기체를 치환하지 않음을 알 수 있다. 하지만 300 K의 온도에서는 CO는 효율적으로 촉매 표면에 흡착되어 있는 NO를 치환하며, 반면에 NO는 CO를 치환하지 못한

다. 또한 이들은 CO가 금속표면에 흡착시 island 형태를 이루며 이런 CO island 내에는 NO가 침투하지 못한다고 제안하였다. Pt(111)에서의 경우와는 달리 Pt(110)[39], Pt(100)[40], Pt(410)[41], 다결정Pt[42]에서는 NO와 CO가 반응하여 N_2 와 CO_2 를 주로 생성한다. 여러종류의 결정면위에서 NO의 흡착현상을 비교하여 반응과 연관지어 보면 반응의 율속단계는 촉매표면위에서 NO가 분해하여 흡착 N원자와 흡착 O원자로 분해하는 단계임을 알 수 있다. 한편, Schwartz와 Schmidt[43]는 Pt(100)위에서의 반응실험에 의하여, 반응이 단순한 경로를 통하여 진행되는 것이 아니라 온도의 변화에 따라 여러가지 정상상태 속도를 보이는 복잡한 경로를 통하여 진행하며 이는 촉매표면에 흡착하고 있는 흡착종의 농도에 따라 표면의 원자배열이 바뀌기 때문이라고 제안하였다. 이러한 복잡한 반응형태를 가지는 현상은 Pt(100)의 경우 약 410 K의 온도에서 반응속도가 폭발적으로 급증하는 현상과 직접적인 관계를 가지고 있다[44].

Root와 Schmidt[45]에 의한 Rh(111)에서 NO와 CO의 흡탈착 및 반응실험 결과는 Pt에서의 결과와는 매우 다른 경향을 보인다. Rh(111)위에 선평착된 NO는 CO의 흡착현상에 큰 영향을 미쳐서 NO의 피복율이 클 경우 CO의 탈착피크 온도를 약 100 K 가량 낮추며, NO와 CO의 반응시 율속단계는 흡착된 CO와 흡착된 NO가 분해하여 생긴 흡착 O원자와의 표면반응이다. 이러한 현상은 NO가 Pt 보다 Rh 위에 더 강하게 흡착하기 때문에 반응조건 하에서 Rh 표면에 NO가 많이 존재함에 기인하는 것으로 보인다. Lintz와 Weisker[46]의 다결정 Rh에서 정상상태하의 반응실험에 의하면, 반응물의 총압력이 4.13×10^{-5} Torr이고 NO 대

CO의 압력비가 1.065인 경우에 반응속도는 촉매의 온도가 약 500 K일 때 최대의 값을 나타냄을 알 수 있다. 본 실험에 따르면 다결정 Pt의 경우 반응물의 총압력이 2×10^{-7} Torr이고 NO 대 CO의 압력비가 1인 조건에서 최대반응속도를 나타내는 촉매의 온도는 560 K이었다. 두 금속에서의 정상상태하에서 반응형태가 차이를 보이는 것은 Rh이 Pt보다 NO에 대한 더 큰 흡착능과 분해능을 가지기 때문이다.

1.2.2. S에 의한 피독현상

일반적으로 촉매표면에 S가 흡착하면 심한 피독현상을 유발하게 된다. S는 촉매표면의 활성점을 막을 뿐 아니라 표면구조의 변화를 일으킴으로써 촉매의 활성을 감소시킨다. S에 의한 피독현상을 규명하기 위해서는 먼저 화학흡착한 S층의 구조에 관하여 이해하여야 한다. S의 피복율이 낮을 경우, S원자는 fcc(100)과 (110)면 위에서는 4배위 흡착점에 위치하고 fcc(111)면 위에서는 3배위 흡착점에 위치한다[47]. 흡착 S와 최인접 금속원자와의 거리는 동적인 LEED에 의하여 결정할 수 있으며[48], 이와 같이 구한 결합거리는 S의 유효 공유결합반경과 금속의 공유결합 반경의 합과 거의 같으므로 금속과 S의 결합은 공유결합성을 주로 가짐을 유추할 수 있다[49].

Pt(111) 위에 S가 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ 의 LEED 형태를 가지고 흡착하고 있는 경우에, S는 Pt(111) 표면의 3배위 흡착점에 위치하고 표면과 S층 간의 거리는 1.6 Å이며 Pt원자와 S원자와의 결합길이는 2.28 Å의 값을 가진다[50]. Gdowski와 Madix[51]는 Pt(step)-[9(111)×(100)]

에서 CO의 흡착에 미치는 S의 영향에 관한 연구에서 S는 step이나 defect와 같은 최대배위수를 가지는 활성점에 우선적으로 흡착한다고 주장하였다. Pt(110)에서 CO의 흡착에 미치는 S의 영향은 CO 흡착량의 감소, CO의 결합에너지 감소, 흡착속도의 감소 등으로 알려져 있으며 [52], 한편 Pt(110) 위로의 S흡착은 H_2 분해반응과 H(a)의 재결합을 방해한다는 보고도 있다 [53]. 또한 Heegemann 등 [54]의 Pt(111)과 Pt(100)면에서의 LEED 실험에 의하면 S의 표면구조는 흡착 S의 농도와 표면온도의 함수로서 매우 복잡하게 변하며, Fig. 2에 온도에 따른 표면 황의 농도와 구조에 관한 이들의 실험결과를 나타내었다. 한편 Pt(110)에서의 흡착 S의 거동은 Maurice 등 [55]에 의하여 연구되었다.

이상과 같이 S는 금속표면에서 조건에 따라 매우 다양한 형태로 존재하기 때문에 S에 의한 촉매의 피독현상을 간단하게 설명하기란 힘들다. 많은 문헌에 S 피독현상에 관한 지식이 광범위하게 정리되어 있다 [12,14,56-60]. 이들 문헌을 종합하면 S로 피독된 Ni, Cu, Pt 및 Mo 등의 촉매를 공기, H_2O , H_2 및 무기산화제 등을 이용하여 재생한 실험이 있지만 만족할만한 결론은 얻지 못한 실정에 있다.

1.3. 연구의 범위

본 연구는 주로 초고진공 하에서 기초과학적인 결과를 얻기 위하여 이루어 졌으며, 크게 다음의 네부분으로 나누어 진다.

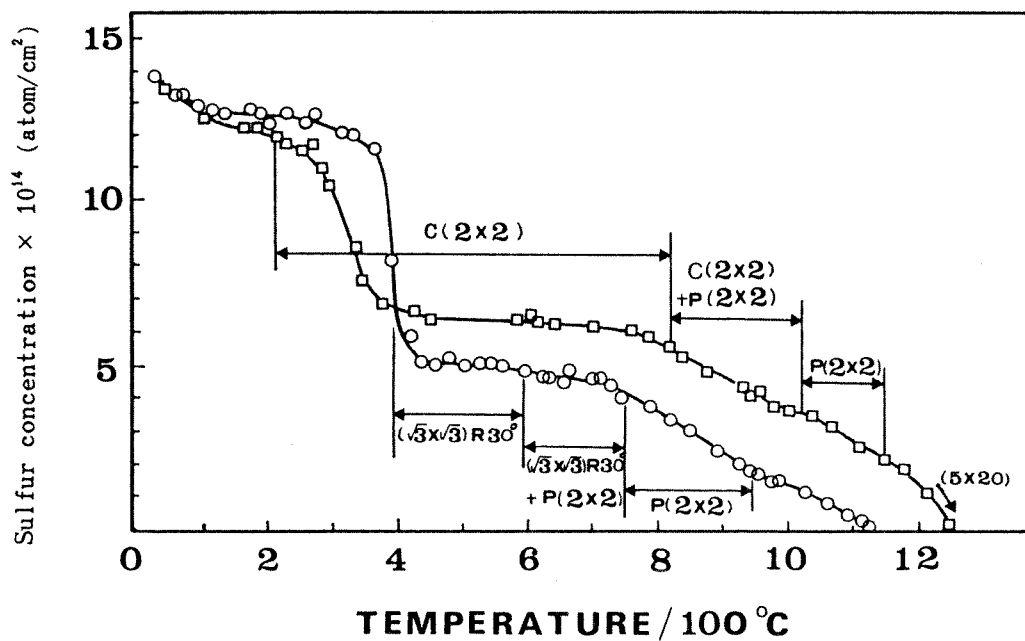


Fig. 2. S coverage of the (111)(○) and the (100)(□) surface as a function of heating. Heating rate: 10 °C/min. Arrows denote temperature range of LEED patterns observed after subsequent cooling[54].

첫째, CO와 NO의 흡탈착현상에 관한 부분으로서 먼저 CO와 NO 각각의 흡탈착현상 및 CO와 NO의 공흡착현상을 살펴본다.

둘째, CO와 NO의 반응에 관한 부분으로서 정상상태하에서 반응에 미치는 촉매온도의 영향, CO 및 NO 압력의 영향에 관하여 연구한다. 이러한 연구결과와 기존의 문헌에서 발표된 결과들을 종합하여 새로운 반응 메카니즘을 제안한다.

셋째, CO와 NO의 반응에 미치는 S의 영향에 관한 부분으로서 먼저 H₂S의 흡탈착현상에 관하여 알아본 후 표면 S가 CO와 NO의 흡착에 미치는 영향을 살펴보고 그 다음 반응에 미치는 S의 영향에 관하여 고찰한다.

넷째, S로 피독된 촉매의 재생에 관한 부분으로서 먼저 순수한 가열에 의하여 흡착 S를 제거하는 방법을 고찰한 후 O₂와 흡착 S와의 표면반응에 의한 흡착 S의 제거에 관하여 연구한다.

이상과 같은 일련의 실험을 통하여 S에 의한 촉매의 피독현상에 관하여 합리적인 지식을 얻을 수 있으며, 이러한 지식은 피독된 촉매의 재생 연구에 적용할 수 있다. 각 실험 단계의 연관성을 도식화하여 나타내면 Fig. 3과 같다.

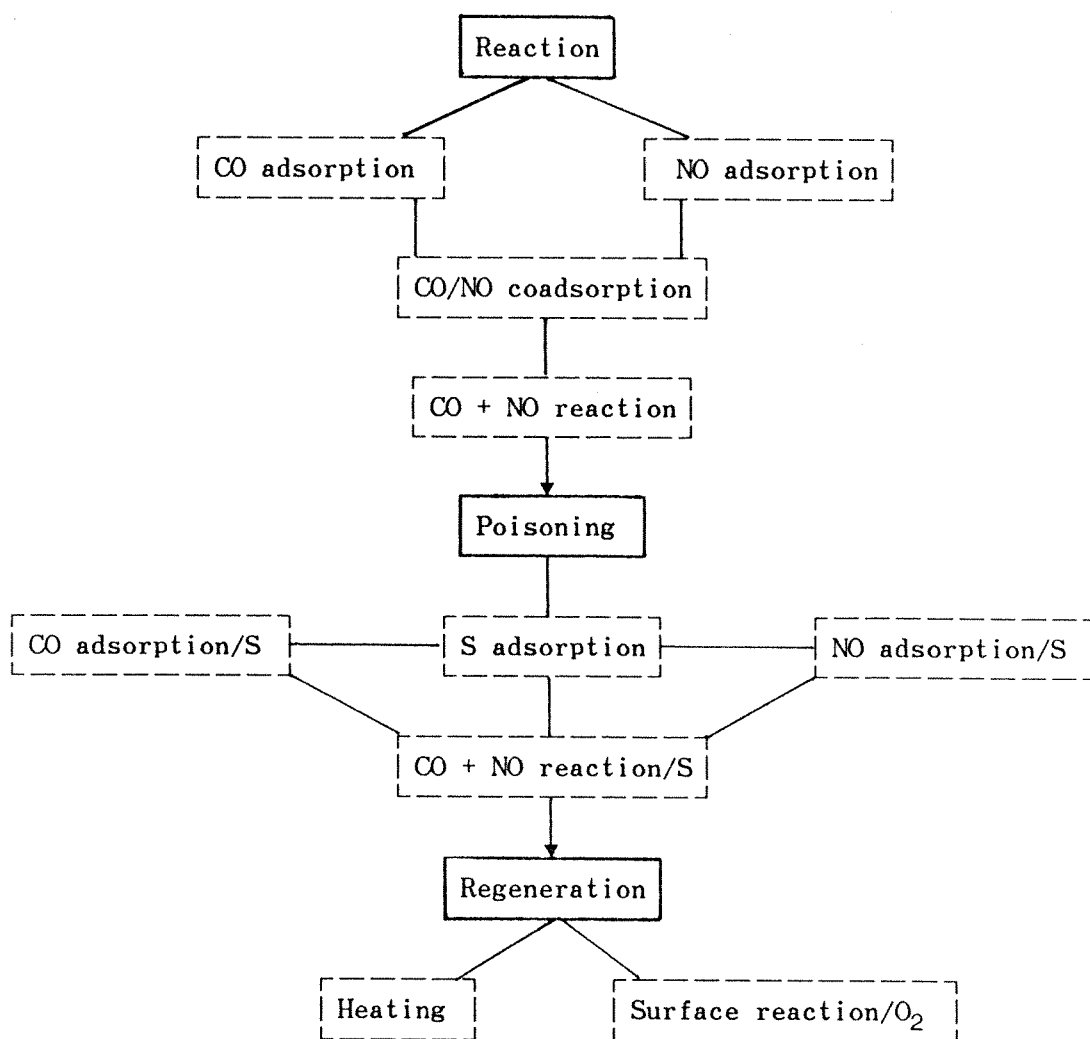


Fig. 3. Schematic diagram for the relation of each experimental steps.

2. 실험

2.1. 초고진공 실험장치

본 실험에 사용한 장치의 간략한 구조와 명칭을 Fig. 4에 나타내었다. 실험장치는 주 반응기인 초고진공(Ultra-High Vacuum : UHV)계와 기체도입장치와 시료가열장치 및 온도측정장치 등으로 구성되어 있으며, 각 부분을 자세히 설명하면 다음과 같다.

주반응기는 304-스텐레스 강으로 제품화된 각 부품들을 사용하여 TDS 실험에 적합하도록 조립하여 구성하였으며, 300 °C까지 bake-out이 가능하였다. 계 내의 기체들을 배기시키기 위하여는 Anelva사에서 제작한 초당 110 l의 펌핑속도를 가지는 UHV triode 이온펌프를 사용하였고, 주반응기와 이온펌프를 bake-out하기 위하여는 유확산 펌프를 사용하였다. 실험장치를 조립한 후, 주반응기는 250 °C에서 5일간, 이온펌프의 몸체는 180 °C에서 10 시간 bake-out시켰다. 주반응기 내의 압력을 측정하기 위하여는 BAG(Bayard - Alpert type gauge)를 사용하였고, 각 기체의 부분압력을 측정하기 위해서는 잔존기체분석기인 QMS (Quadrupole Mass Spectrometer : Anelva사, AGA-100)를 사용하였다. 사용된 촉매시료는 Materials Research Corporation 사의 99.99%의 순도를 가지는 $0.9 \times 0.5 \times 0.0025 \text{ cm}^3$ 크기의 다결정 Pt 박판이었다. Pt는 그 양옆에 점용접으로 연결된 두 쌍의 탄탈럼 선에 의하여 스텐레스 강으로 된 feedthru에 장착되어 주반응기내로 도입되며, 이 때 연결선인 탄탈럼 선의 길이는 최대한 짧게하여 탄탈럼 선에 의한 부반

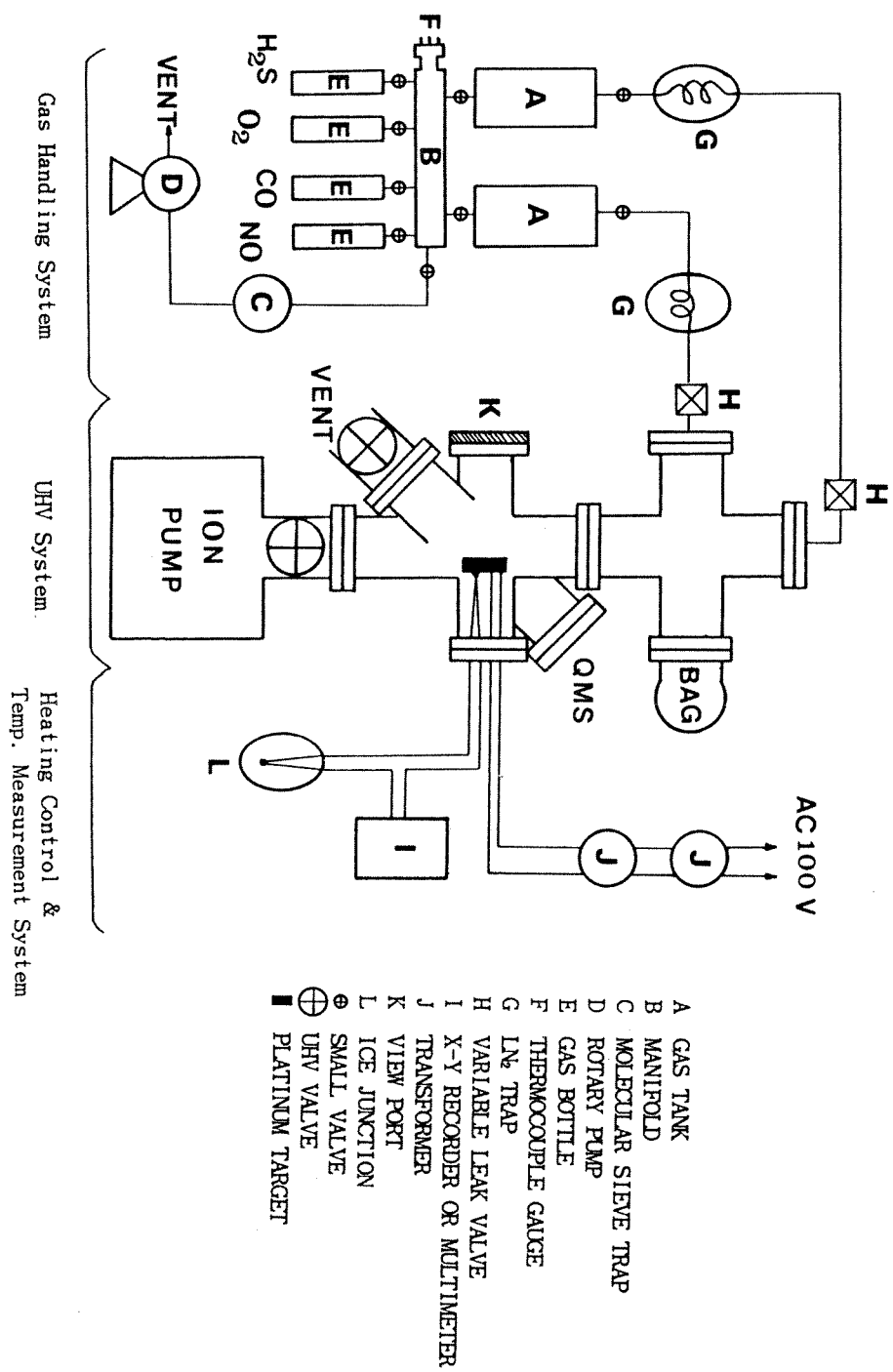


Fig. 4. The schematic diagram of the ultrahigh vacuum system used in TDS studies

응을 극소화시켰다. Fig. 5에 feedthru에 장착된 Pt 시료의 구조가 도식적으로 나타나 있다. 장착된 촉매는 1300 K에서 5 시간 동안 가열, 1100 K에서 1×10^{-6} Torr의 O_2 존재하에서 1 시간 동안 산화, 1100 K에서 1×10^{-6} Torr의 H_2 존재하에서 1 시간 동안 환원, 1×10^{-6} Torr의 O_2 존재하에서 1300 K까지 가열한 후 실온까지 냉각하는 순환과정을 5회 반복한 후, 시료를 5×10^{-9} Torr의 진공하에서 1300 K로 3 시간 annealing하는 일련의 조작으로 세척하였으며, 깨끗한 표면의 확인은 표면불순물에 대한 감지한계가 높은[61] AES (Auger Electron Spectroscopy) 스펙트럼과 불순물의 존재에 민감한 CO의 열탈착 곡선을 기존의 문헌결과와 비교함으로써 이루어 졌다. Fig. 6는 Pt 표면을 세척한 후 얻은 AES 스펙트럼을 나타내고 있다. 그림에서 보면 43, 64, 1967 eV 등의 위치에서 Pt의 대표적인 Auger 특성피크[62]가 나타나고 있으며, 272 eV의 위치에서 나타나는 탄소의 특성피크가 나타나지 않음으로 보아 Pt 표면은 깨끗하게 세척되었음을 알 수 있다. 매 실험시마다 수시로 표면의 세척여부를 확인하여 불순물이 존재할 때에는 필요한 단계를 거쳐 세척하였으며, 특히 S를 계내로 도입했을 경우에는 1500 K 이상으로 가열하여 흡착 S를 제거하였다. 모든 주반응기를 충분히 bake-out 시킨 후 얻을 수 있는 최저압력은 5×10^{-10} Torr이었고, 실험은 $1 \times 10^{-8} - 1 \times 10^{-5}$ Torr의 압력범위에서 수행하였다.

기체유입장치는 스텐레스강으로 자체 제작한 manifold와 두 개의 기체탱크, 진공밸브, 고압밸브, variable leak 밸브 및 직경 1/4 인치의 구리판으로 구성되어 있다. Manifold에는 CO, NO, O_2 , H_2 , H_2S 등이 들어있는 고압실린더가 연결되어 있으며, 옆면에 부착된 thermocouple

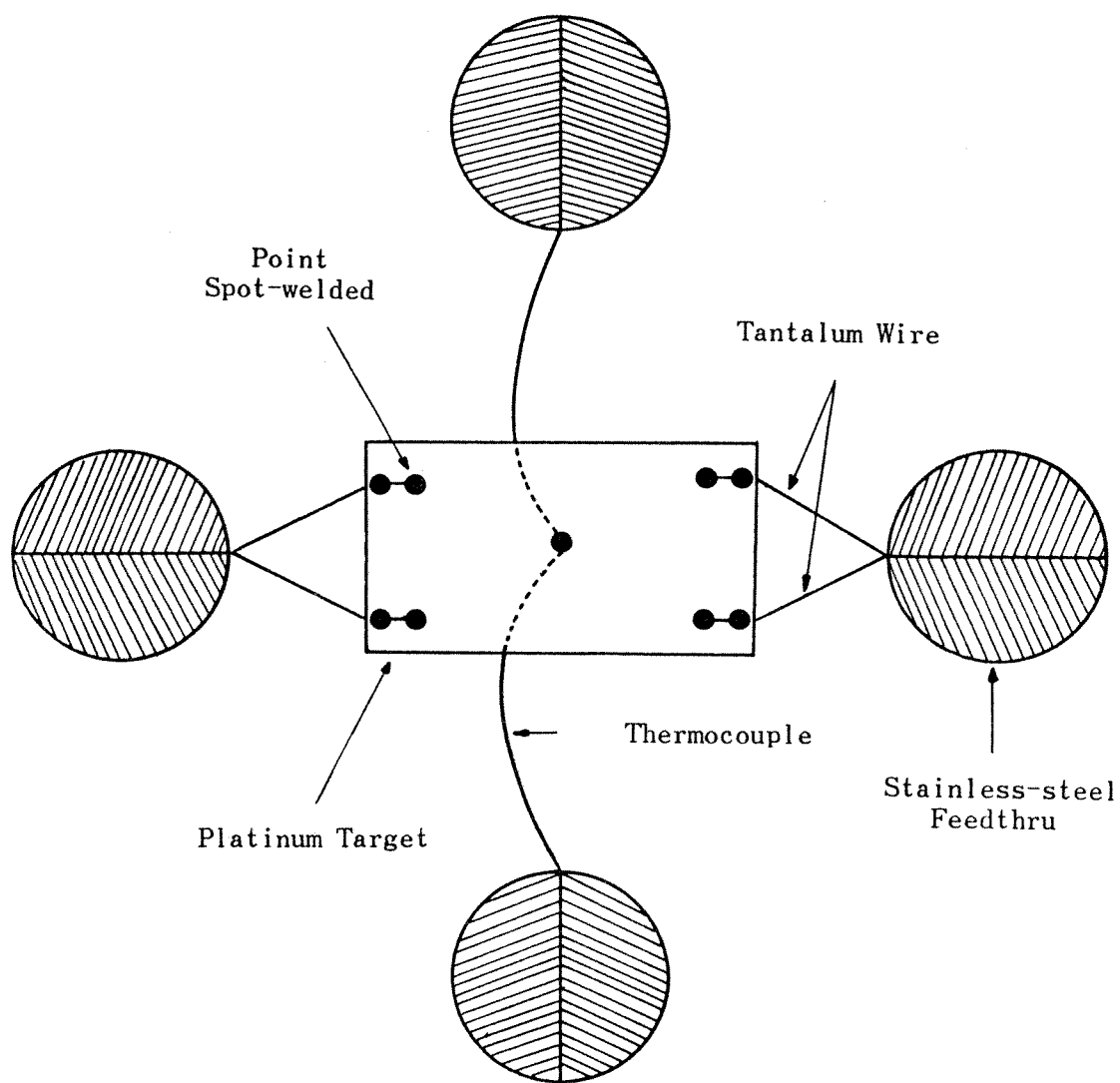


Fig. 5. Detailed diagram of the Pt-target (top view).

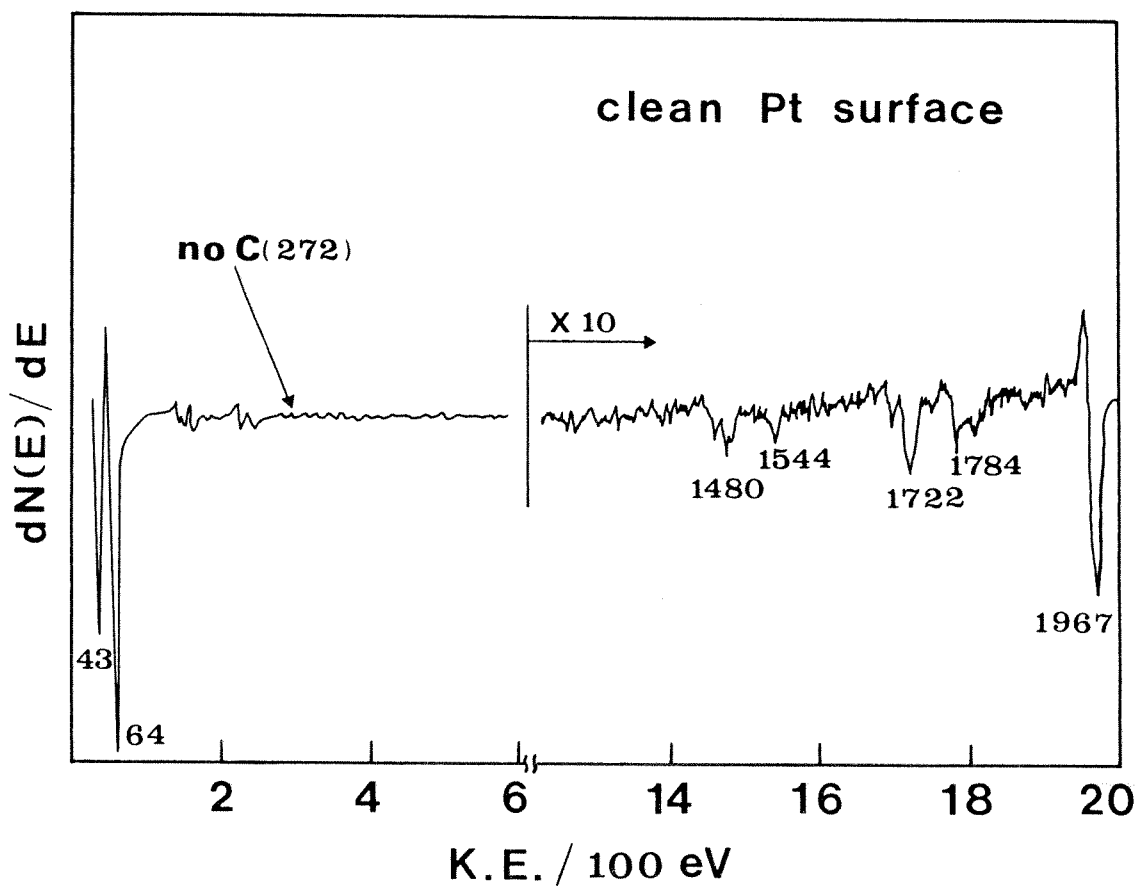


Fig. 6. AES spectrum obtained for a clean Pt surface.

gauge는 기체유입장치 내의 압력을 측정한다. 기체유입장치 내부를 배기시키기 위하여는 회전식 펌프를 사용하였으며, 펌프오일 증기와 수증기가 manifold 내로 들어오는 것을 방지하기 위하여 회전식 펌프와 manifold 사이에 molecular sieve (Union Carbide사, 4A) 트랩을 설치하였다. Manifold와 연결된 두 개의 기체탱크는 두 종의 기체를 동시에 저장할 수 있었으며, 저장된 기체는 각각 variable leak 밸브를 통하여 주반응기 내로 도입되었다. 주반응기 내로 도입되기 전에 CO, O₂, H₂ 등은 액체질소 트랩으로, NO와 H₂S 등은 드라이아이스-아세톤 트랩으로 각각 정제되었다. 불순물의 축적을 방지하기 위하여 기체탱크는 매일 새롭게 채워졌으며 기체유입장치 내부는 항상 5×10^{-3} Torr의 진공으로 유지하였다.

Pt의 가열은 저전압 고전류의 교류전원을 사용하여 이루어졌으며, Pt의 가열은 전기저항이 가열의 주된 역할을 하였다. 가열된 Pt의 온도분포는 1000 - 2000 K의 온도구간에서 광학온도계로 확인하였으며, 균일성은 ± 10 °C이었다. Pt의 온도는 Pt 뒷면에 점용접된 0.0127 cm의 직경을 가지는 텅스텐 - 텅스텐 26 % 레늄 열전쌍을 이용하여 측정하였다. 열전쌍 선은 Omega Engineering사로부터 구입하였으며 적용온도범위는 4-2280 °C이었다. 열전쌍은 0 °C reference junction에 연결하였고, 온도에 따른 열전쌍의 전압차는 10 μ V까지 읽을 수 있는 multi-meter를 이용하여 측정하였다. 온도측정회로에 쓰인 모든 연결선은 외부자장에 의한 잡음을 없애기 위하여 shielded cord를 사용하였고, reference junction이 들어있는 유리관 내에는 내부전류의 흐름을 방지하기 위하여 전기절연물인 고급 광물유를 채웠으며, 0 °C로 온도를

유지하기 위하여 보온병에 얼음을 채워서 사용하였다.

2.2. 실험자료를 얻는 방법

일반적으로 TDS 실험방법은, 시료를 진공속에서 깨끗하게 세척한 다음 기체를 일정량 도입하여 시료표면에 흡착시킨 후 시료의 온도를 올려서 흡착된 기체를 탈착시킨다. 이때 얻어지는 계내의 특정 기체의 압력변화-시간 또는 온도 곡선을 열탈착곡선이라 하며 시료의 가열속도가 일정하게 조절된다면, 이 곡선으로부터 여러가지 흡탈착현상에 관한 정보를 얻을 수 있다. 이 정보에는 기체의 각기 다른 표면흡착 상태의 수, 각 상태의 표면 점유비율, 각 상태의 탈착활성화 에너지 및 탈착반응의 차수 등이 포함된다. 또한 같은 장치내에서 실험방법을 조금 변화시키면 표면반응의 메카니즘 규명, 정상상태 반응 등에 관한 자료도 얻을 수 있다[63-65].

본 실험에서 각종 TDS 스펙트럼을 얻기까지의 과정을 자세히 설명하면 다음과 같다. (1) Pt 표면에 존재하는 모든 흡착물을 1500 K에서 30 초 동안 탈착시킨다. (2) 10 분 동안 실온에서 냉각시킨다. (3) 냉각하는 동안 흡착된 흡착물을 650 K 까지 flash하여 탈착시킨다. (4) 그 다음 상온에 도달하도록 약 30 초간 방치한다. (5) 원하는 기체를 원하는 노출량 만큼 계내로 유입한다. (6) 계내의 압력이 약 2×10^{-8} Torr가 되도록 1 분 동안 배기시킨다. (7) Pt 촉매를 초당 50 - 80 K의 가열속도로 원하는 온도까지 flash한다. Flash하는 동안 원하는

TDS 스펙트럼을 얻기 위하여 원하는 m/e 를 QMS 신호로 감지한다. TDS 스펙트럼을 얻는 동안 이온펌프는 계속 작동되었으며, 계내의 압력은 variable leak 밸브로 조절하였고, 압력측정은 BAG나 QMS에 의하여 이루어졌다.

Pt 표면에의 S 도입은 H_2S 의 노출에 의하여 이루어졌으며, H_2S 노출 후 650 K 까지 온도를 올려서 H_2S 의 분해로 생성된 흡착수소를 제거하여 Pt 표면에 S만 남도록 하였다. Pt 표면에 S가 도입된 후 깨끗한 표면을 얻기 위해서 1500 K 이상의 온도에서 수분간 가열하였으며, 수시로 CO의 표준스펙트럼에 의하여 Pt의 세척여부를 점검하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. CO와 NO의 흡탈착 현상

3.1.1. CO의 흡탈착 현상

Fig. 7은 CO의 시간에 따른 uptake 곡선을 나타낸 것으로서 (a) 곡선은 CO가 포화흡착한 Pt 표면, (b) 곡선은 깨끗한 Pt 표면에서 각각 얻은 것이다. 각 곡선은 1.42×10^{-7} Torr의 일정한 압력의 CO를 계단적으로 도입하면서 시간의 함수로 계내의 CO 부분압 변화를 QMS 신호로 측정하여 얻는다. (a)의 경우는 표면에 CO가 축적되지 못하므로 이때 나타나는 CO 부분압의 변화는 계 자체의 CO 압력변화에 따른 응답특성을 나타낸다. (b)의 경우에 uptake 곡선의 기울기가 단결정면에서의 경우[66]와 같이 단순하지 않고 복잡한 변화를 보이는 것은 Pt 표면이 한 가지 이상의 단결정면으로 구성되어 있으며 CO는 흡착에너지가 높은 단결정면으로부터 낮은 단결정면으로 각기 다른 흡착력을 가지고 순차적으로 흡착하기 때문으로 설명할 수 있다. 그림에서 빗금친 부분의 면적은 CO 흡착량을 나타낸다.

표면에 충돌하는 분자수에 대한 표면에 흡착하는 분자수의 비로 표시되는 부착계수는 기체의 흡착특성을 나타내는 중요한 값으로서 이 값은 TDS, uptake, LEED, XPS, UPS 등의 실험결과를 근거로 계산할 수 있으며, 피복율과 온도의 함수로서 대개 0.1에서 1 사이의 값을 가진다. Fig. 8은 pumping speed가 0.48 l/s, Pt 시료의 표면적이 0.45

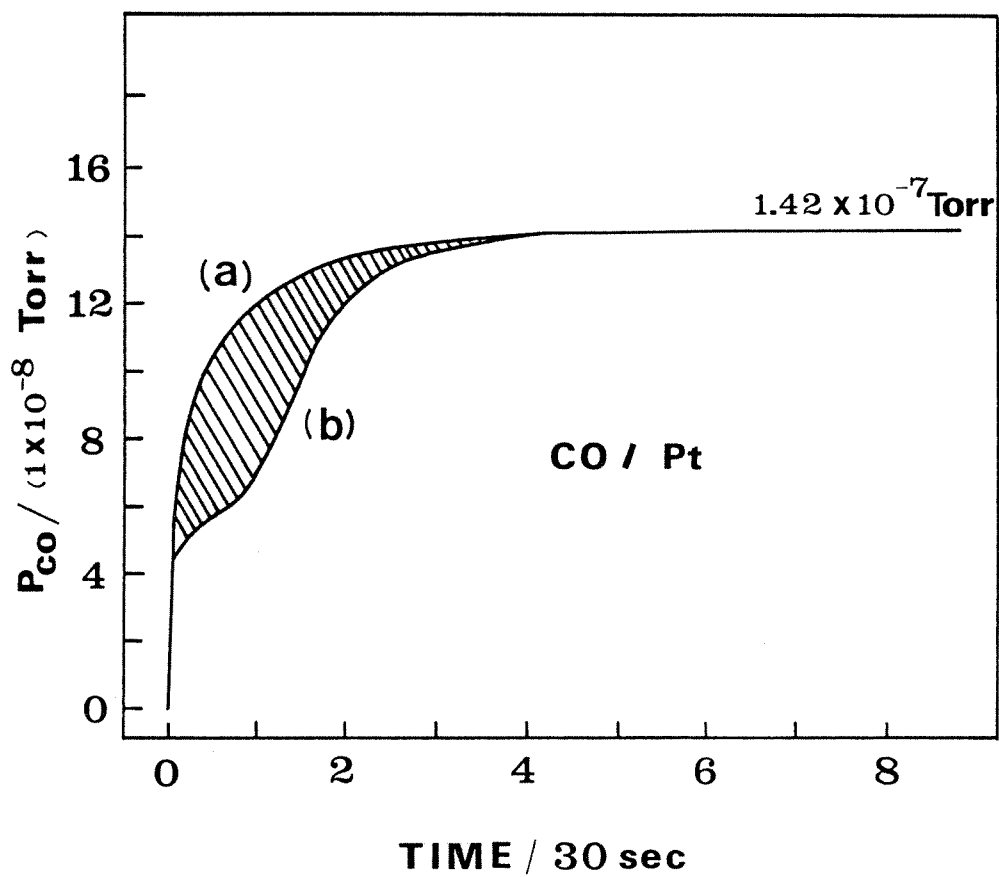


Fig. 7. Uptake spectrum of CO on (a) CO-saturated Pt, (b) clean Pt at 300 K. Cross-hatched area indicates the amount of uptake.

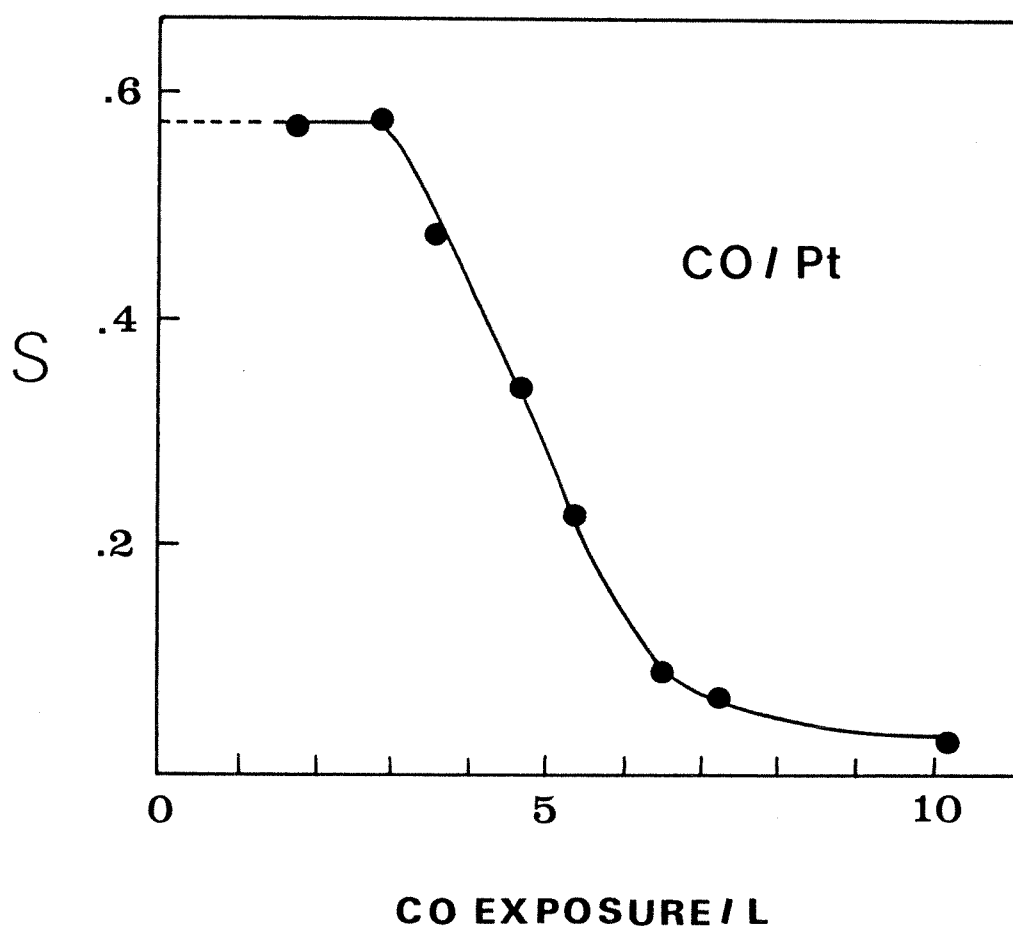


Fig. 8. The change of the sticking coefficient (S) with increasing surface coverage with CO on clean Pt at 300 K.

cm²일 때 Fig. 7의 uptake 곡선으로부터 계산한 부착계수를 CO의 노출량의 함수로 나타내고 있다. 곡선의 외삽으로 얻은 초기 부착계수는 0.57로서 Collins 등[27]이 UPS(Ultra-violet Photoelectron Spectroscopy) 실험결과를 근거로, Nishiyama와 Wise[67]가 TDS 실험결과를 근거로 계산한 약 0.5와 각기 다른 실험보정 오차를 감안한다면 만족할 만한 일치를 보여주고 있다. CO의 노출량이 3 L가 될 때까지는 노출량의 증가에 무관하게 거의 일정한 부착계수를 가지는데 이는 Kisliuk[68,69]가 제안한 precursor 흡착모델로 설명할 수 있다. Precursor 모델에서는 Pt표면에 충돌하는 CO 분자가 직접 흡착점에 흡착하는 것이 아니라, 일단 표면에서 precursor 상태를 형성한 후 표면에서 이동하면서 빈 흡착점을 찾아 흡착한다고 가정한다. 이러한 흡착초기에 일정한 부착계수를 나타내는 현상은 Pt(111)[70-72]에서도 보이고 있다.

Fig. 9은 깨끗한 Pt위에서 CO의 노출량을 변화시키면서 얻은 CO TDS 스펙트라를 나타낸 그림이다. 이때의 흡착온도는 310 K, 가열속도는 초당 50 K이었다. 모든 노출량에 대하여 두 개의 탈착피크가 나타나고 있으며, 노출량의 증가함에 따라서 α 피크는 470 K에서 400 K까지 낮은 온도쪽으로 이동하고 β 피크는 530 K로 일정한 피크온도를 가진다. Redhead[73]의 방법에 의하면 각 피크의 탈착차수를 1 차, 탈착속도상수를 10¹³/sec로 가정하고 α , β -CO의 탈착 활성화에너지를 계산하면 각각 94, 126 kJ/mol의 값을 나타내며, 이는 Nishiyama와 Wise[67]의 실험결과와 잘 일치하고 있다. 노출량의 증가에 따라 두 피크가 공히 동시에 크는 것으로 보아 CO는 α 피크를 주는 흡착점과 β 피

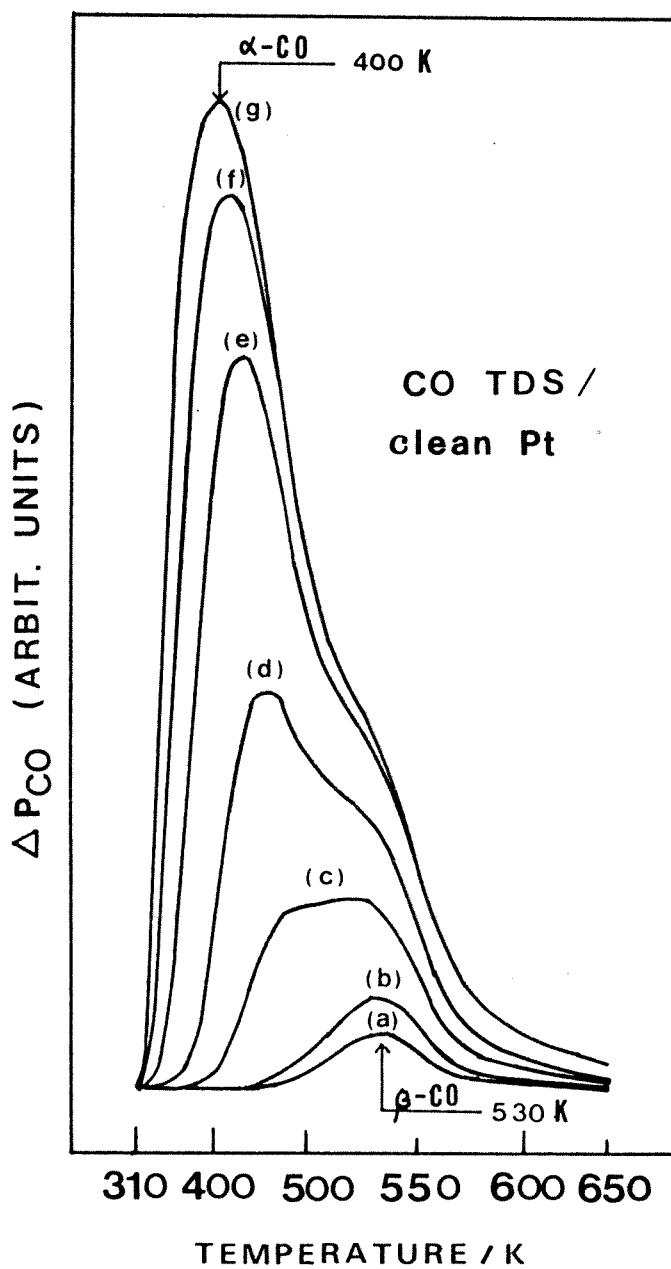


Fig. 9. CO TDS spectra following exposures of the sample to (a) 0.05 L, (b) 0.1 L, (c) 0.5 L, (d) 1 L, (e) 2 L, (f) 3 L, and (g) 5 L and 6 L.

크를 주는 흡착점에 경쟁적으로 흡착함을 알 수 있다. 본 실험의 탈착 곡선과 Gland와 Kollin[74]의 실험결과와는 피크모양과 피크온도에서 거의 일치함을 알 수 있다. 이들은 사용한 시료가 Pt(111)이라고 주장하고 있으나 spark 절단법에 의하여 제작한 Pt(111)으로 실험한 Crowell 등[75]의 CO TDS 스펙트라가 노출량에 관계없이 400 K에서 하나의 피크만을 나타내는 것과 비교해 보면 모순이 있음을 알 수 있다. Gland와 Kollin의 주장은 다음의 세 가지 이유로 미루어 보아 잘못이 있다고 사료된다. (1) 순수한 Pt(111)일 경우 linear-, bridge-CO 간의 흡착에너지 차이가 약 30 kJ/mol로서 매우 크다. (2) 이들의 EELS 결과가 Pt(111)에서 얻은 다른 문헌[76,77]의 결과와 잘 일치하지만 C-O 신축진동은 표면의 구조에 큰 영향을 받지 않고 단지 CO의 흡착형태에만 큰 영향을 받기 때문에 EELS의 결과만 가지고 표면의 구조를 결정할 수 없다. (3) 이들은 Pt(111)을 다결정 Pt를 열처리하여 제조하였는데 이러한 조작에 의하여 완전한 Pt(111)로 전환되었다고 볼 수 없다. 한편, 본 실험과 Gland와 Kollin의 TDS 스펙트라상의 530 K에서 나타나는 β 피크는 다음의 세 가지 요인으로 미루어 보아 Pt(100)에 기인하는 것이 확실시 된다. (1) Barteau 등[78]의 Pt(100)에서 얻은 CO TDS 스펙트라상에는 530 K에서 노출량에 관계없이 한 개의 피크가 나타난다. (2) Hayden 등[79]의 step을 가진 Pt에서의 실험결과에 의하면, CO TDS 스펙트라에 나타나는 두 개의 피크온도가 정확하게 일치하며 (100)면으로 된 step의 표면밀도가 높을수록 동일 노출량에 대하여 530 K에서 나타나는 피크의 크기가 커진다. (3) 본 연구의 NO 흡탈착 실험에 의하면(Fig. 10-12), NO는 Pt 위에서 분해반응을 일으키며,

문헌에 의하면 Pt(111) 위에서는 NO의 분해반응이 일어나지 않으며 [32], Pt(100) 위에서는 상당량의 NO가 분해하는 것으로 알려져 있다 [80]. 이상에서 보면 α -CO는 Pt(111)에 기인하고 β -CO는 Pt(100)에 기인함을 알 수 있으며, CO의 흡착형태가 두 면에서 일정하다고 가정하고 5 L CO의 포화노출시의 CO TDS 스펙트라에서 (111)면 대 (100)면의 표면 점유비를 계산하면 약 5 대 1의 값을 가진다.

3.1.2. NO의 흡탈착 현상

Fig. 10은 깨끗한 Pt 위에서 NO의 노출량을 변화시키면서 얻은 NO TDS 스펙트라를 나타낸 그림이다. 이 때 기체의 흡착온도는 300 K, 가열속도는 초당 50 K이었다. NO의 노출량이 1.5 L에 이르기까지는 α 와 β 두 개의 탈착피크가 나타나고 있으며, 1.5 L 이상의 노출량에서는 α , β , γ 의 세 개의 탈착피크가 나타나고 있다. 노출량이 증가함에 따라서 α 피크는 405 K에서 365 K 까지, β 피크는 485 K에서 470 K 까지 낮은 온도쪽으로 이동하는 반면, γ 피크는 565 K의 일정한 탈착온도를 나타낸다. Ibach와 Lehwald[32] 및 Campbell 등[81]의 Pt(111)에서의 NO TDS 스펙트라를 살펴보면, Fig. 8의 α 피크를 주는 활성점은 Pt(111)의 활성점과 성질이 같음을 알 수 있고, Gorte와 Schmidt[38]의 Pt(100)에서의 NO TDS 스펙트라를 살펴보면 이 그림의 β 피크를 주는 활성점은 Pt(100)의 활성점과 성질이 같음을 알 수 있다. 한편, γ 피크는 높은 밀러지수를 가지는 step이나 kink에 강하게 흡착하고 있는 NO의 분해로 생성된 N 원자와 O 원자가 재결합하여 생겨나는 것으로 보인다.

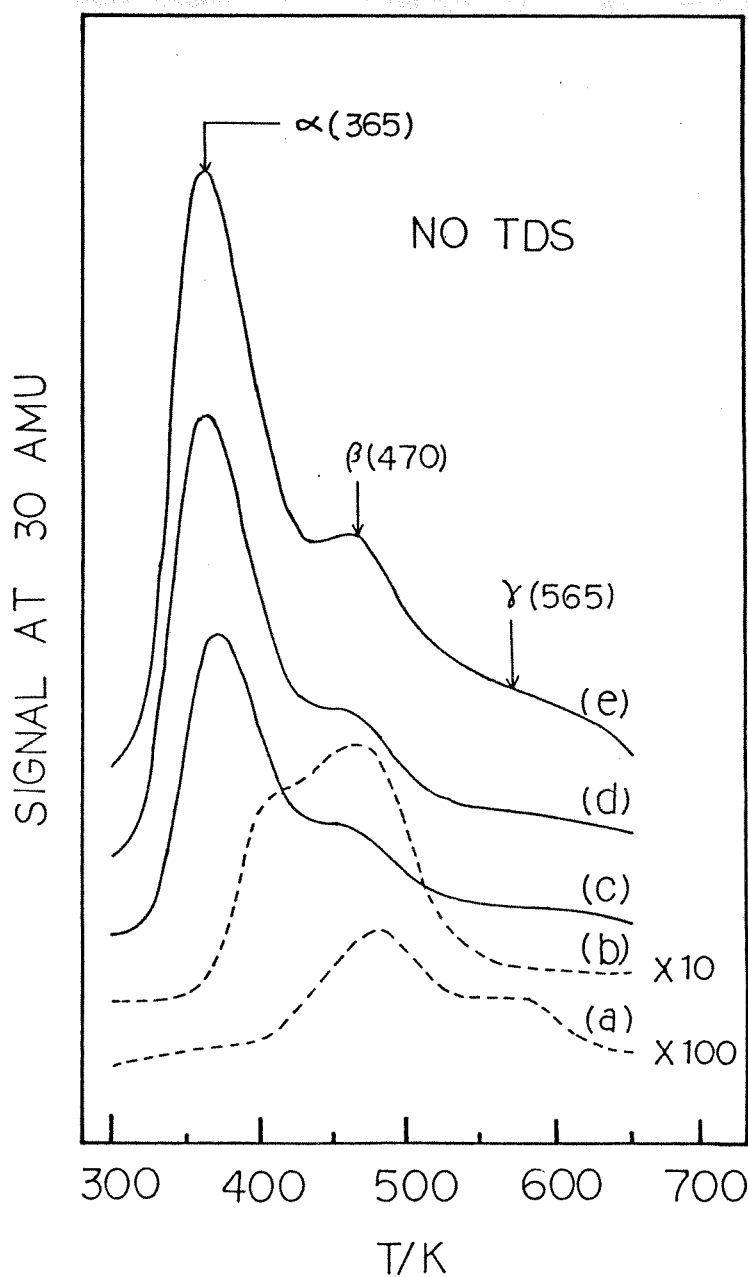


Fig. 10. NO TDS spectra following exposures of the sample to (a) 0.14 L, (b) 1.5 L, (c) 3 L, (d) 5 L, and (e) 10 L. For curves (a) and (b), the scales are increased by the factor of 100 and 10 respectively.

γ -NO를 주는 흡착점의 표면점유비는 γ -NO의 탈착량에 근거하여 계산하면 0.05 % 이하의 값을 가진다. 앞에서 언급한 CO와 NO의 TDS 스펙트라의 결과를 비교해 보면, Pt를 촉매로 사용하는 연구에서는 그 결과의 고찰에 있어서 여러 단결정면의 연구결과를 종합하여 해석하는 것이 유용하리라 생각된다.

Fig. 11는 깨끗한 Pt에서 NO의 노출량을 변화시키면서 얻은 N_2 TDS 스펙트라를 나타낸 그림이다. 원래 N_2 의 분자량은 28 이지만 같은 분자량을 가지는 CO의 부분압이 상당히 높기 때문에, m/e를 28로 잡았을 때 CO와의 혼동을 피하기 위하여 N_2 의 분열로 생성되는 N^+ 의 m/e인 14로서 N_2 의 존재를 감지하였다. 1 L 이상의 NO 노출에 의해서 낮은 온도의 α_1 과 높은 온도의 α_2 등 두개의 피크가 나타나고 있으며 α_1 은 5 L, α_2 는 20 L의 NO 노출에 의하여 포화됨을 알 수 있다. 본 실험에서의 N_2 TDS 스펙트라상의 α_1 , α_2 피크 위치와 Gorte와 Schmidt[38]가 Pt(100)에서 얻은 NO의 분해에 의한 N_2 피크 위치가 거의 같은 것으로 보아, NO의 분해에 의한 N_2 의 생성은 NO TDS 스펙트라 상에서 β 피크를 주는 활성점에 기인하는 것으로 보인다. Schwaha와 Bechtold[82]에 따르면, Pt(100)에 N_2 를 활성화시켜 흡착시키면 385, 450 K의 위치에서 두개의 피크가 생겨남을 알 수 있다. 따라서 α_1 - N_2 의 탈착반응속도는 N_2 의 탈착에 제한을 받고, α_2 - N_2 의 탈착반응속도는 분해흡착하고 있는 N 원자가 재결합하는 반응에 제한을 받음을 알 수 있다.

Fig. 12는 깨끗한 Pt에 5 L의 NO를 노출시킨 후 얻은 NO, N_2 , O_2 , CO_2 의 TDS 스펙트럼을 각각 나타낸 그림이다. 그림에서 보면 β -NO의 피크 위치에서 CO_2 의 생성속도가 최대가 되며, 이 피크 위치 보다 약간

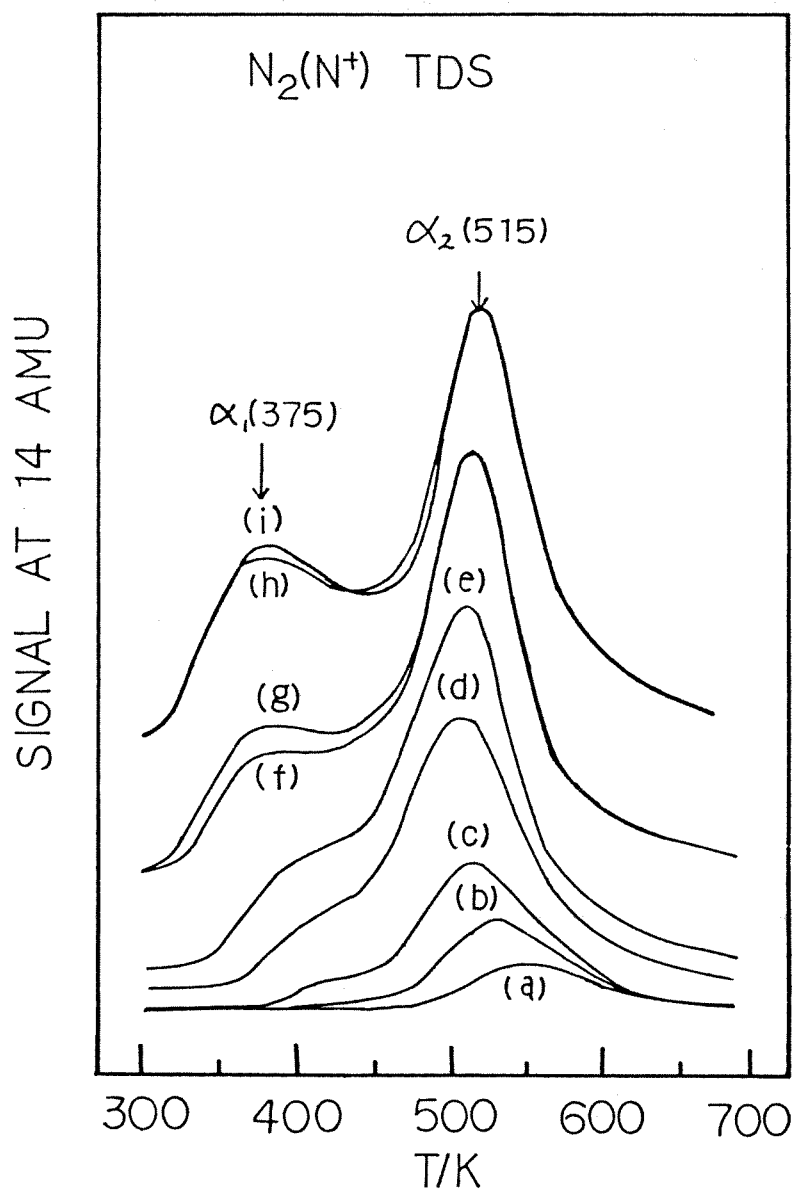


Fig. 11. N_2 TDS spectra following NO exposures of the sample to (a) 0.1 L, (b) 0.5 L, (c) 1 L, (d) 2 L, (e) 3 L, (f) 5 L, (g) 8 L, (h) 10 L, and (i) 20 L.

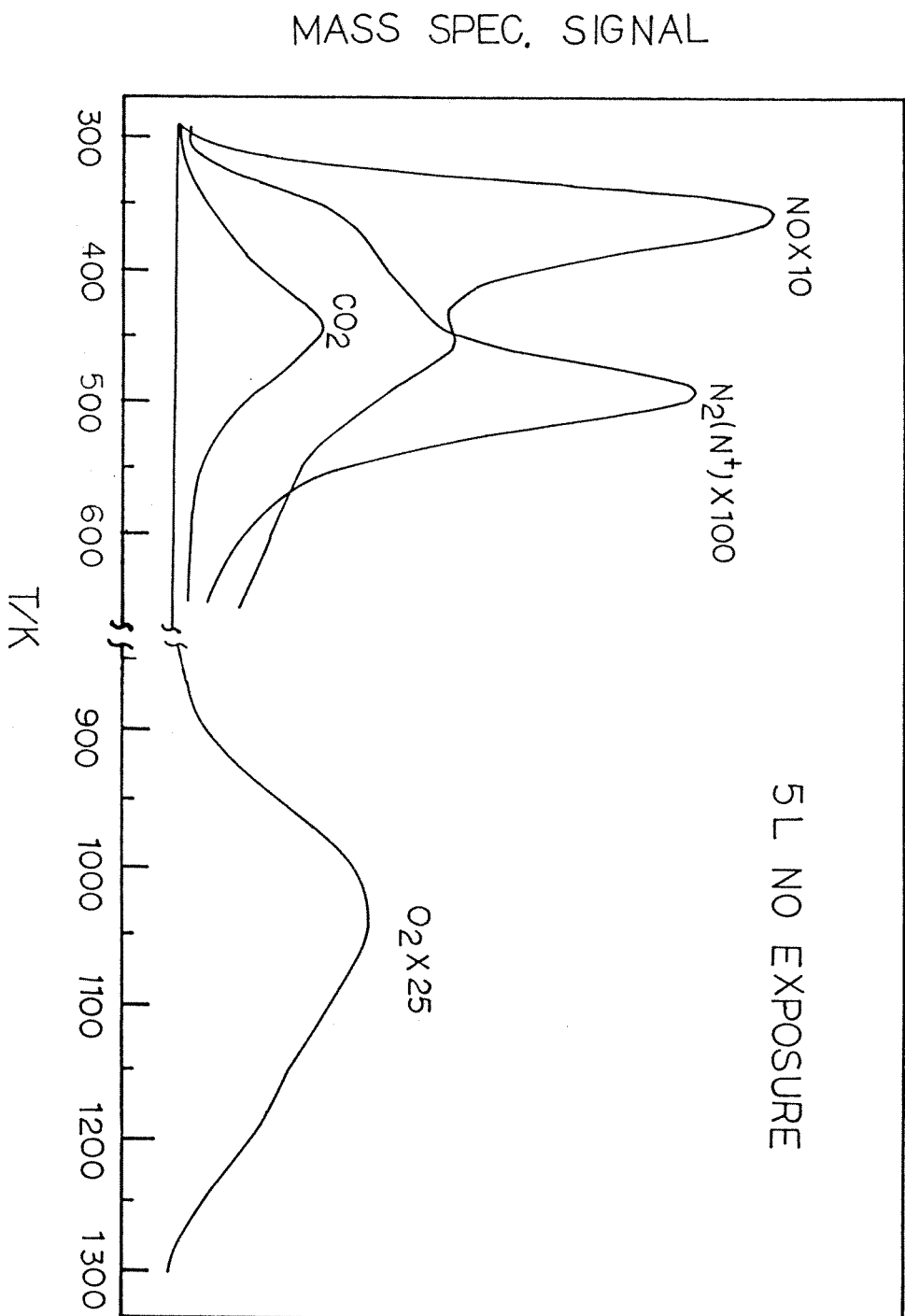


Fig. 12. TDS spectra for NO, O₂, and CO₂ after 5 L exposure of NO.

높은 온도에서 N_2 피크가 나타나고 있다. Pt에서 300 K 이상의 온도에서는 흡착 O 원자와 흡착 CO는 즉시 반응하여 CO_2 를 생성하며[83], 이 온도범위에서 CO_2 는 Pt 표면에 흡착하지 않는다는 것[84]과 CO_2 의 생성속도가 최대인 온도가 450 K로서 α -NO의 탈착온도 보다 큰 것으로 미루어 보아 CO_2 생성은 β -NO에 기인함을 알 수 있다. 한편 900 K에서 1300 K의 넓은 온도범위에서 생기는 O_2 피크는 NO의 분해에 의한 O 원자가 재결합함에 기인하며, 순수한 O_2 를 표면에 흡착시켰을 때 나타나는 탈착피크와 그 위치가 같다. 이상의 실험결과에 의해서도 α -NO는 Pt(111), β -NO는 Pt(100)면에 기인하는 것을 확인할 수 있다. 이때 흡착 CO의 출처는 6×10^{-9} Torr의 압력을 나타내는 background CO이다.

3.2. CO와 NO의 공흡착 현상

3.2.1. NO의 흡착과정에 미치는 CO의 영향

CO의 흡착과정에는 선흡착하거나 후흡착하는 NO가 큰 영향을 미치지 못하는데 이는 CO의 흡착에너지가 NO보다 크기 때문에 CO와 Pt과의 결합이 강하게 일어남에 기인한다. 반면에 NO의 흡착은 CO에 의하여 상당히 큰 영향을 받는다.

Fig. 13은 깨끗한 Pt 표면에 선흡착된 CO의 양을 변화시키면서 각각 10 L의 NO를 노출시킨 후 얻은 NO TDS 스펙트라를 나타낸 그림이다. α -NO의 피크 크기는 1 L의 CO 선흡착에 의해서는 그다지 큰 영향을 받지 않으나 그 이상의 CO 선흡착에 의하여는 점점 감소하며, 피크 온도

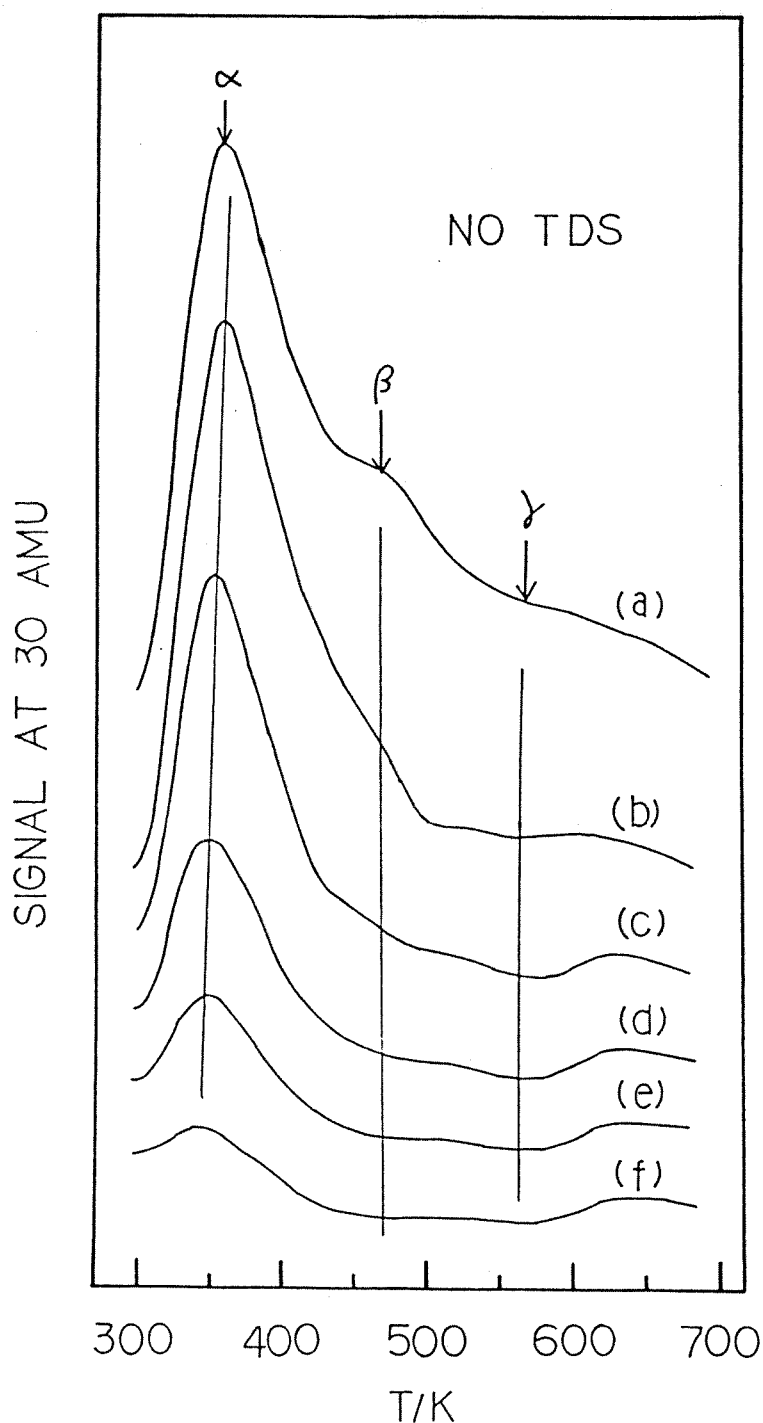


Fig. 13. NO TDS spectra after 10 L NO exposure on the CO-preadsorbed Pt surface. The amount of predosed CO is (a) 0 L, (b) 1 L, (c) 5 L, (d) 10 L, (e) 20 L, and (f) 50 L.

의 위치는 365 K에서 350 K 까지 낮은 온도 쪽으로 이동한다. 반면에 β -NO의 피크는 1 L의 CO 선흡착에 의해서 급속한 감소를 보이고, 약 10 L의 CO 선흡착에 의해서 거의 없어짐을 알 수 있다. γ -NO의 피크는 1 L의 CO 선흡착에 의하여 거의 없어진다. 곡선의 끝 부분에 약간의 NO 압력이 증가하는 것은 Pt를 지지하는 탄탈럼 선이나, feedthru에서 온도상승에 의하여 흡착되었던 NO가 탈착함에 기인하는 것으로 보인다. 50 L의 CO로 포화흡착한 Pt 위에도 α -NO의 피크가 조금 남아있는 것으로 보아, α -CO의 흡착점 위치와 α -NO의 흡착점 위치와는 조금 차이가 있음을 알 수 있다. 이상의 실험결과를 고찰해 보면, 선흡착한 α -CO는 α -NO의 흡착을 side blocking하며 α -CO와 α -NO 간에는 심한 반발력이 작용함을 알 수 있다. 또한 β -CO의 흡착점은 β -NO의 흡착점과 거의 동일한 위치에 있으며, β -NO는 β -CO의 직접적인 흡착방해나 흡착 CO와의 CO_2 생성반응에 의하여 감소됨을 알 수 있다. γ -NO의 감소는 흡착 CO와의 CO_2 생성반응에 기인하는 것으로 보인다.

Fig. 14는 깨끗한 Pt에 각각 10 L의 NO를 노출한 후, 나중 노출시키는 CO의 양을 변화시키면서 얻은 NO TDS 스펙트라를 나타낸 그림이다. α -NO의 경우 후흡착하는 CO에 의한 영향이 CO를 선흡착시켰을 때와 거의 동일하게 변하고 있는 것으로 보아 α -CO와 α -NO의 흡착점이 동일한 위치에 있지 않음을 재삼 확인할 수 있었다. 한편 β -NO는 CO를 선흡착했을 때보다 후흡착했을 때가 CO의 영향을 덜 받는다. 이는 먼저 흡착한 β -NO가 β -CO의 흡착점을 차지하고 있기 때문에 β -CO가 흡착하지 못하게 되고, 이에 따라서 β -CO에 의한 직접적인 치환이나 CO_2 생성반응이 일어나지 않음으로 설명된다. 그러나 많은 양의 CO 후노출

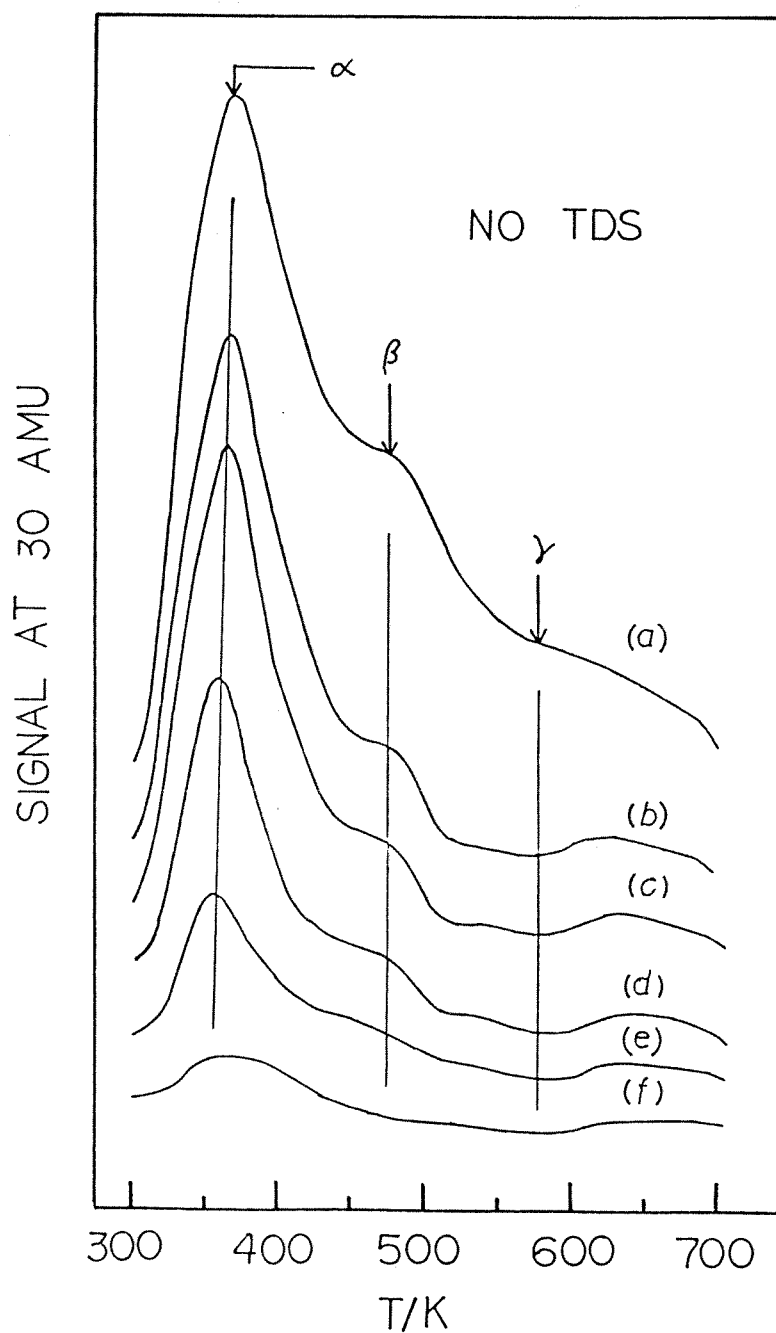
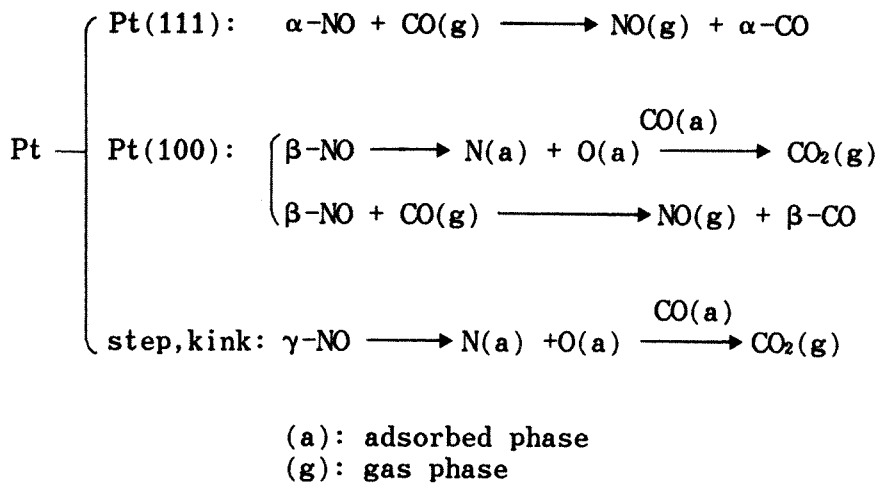


Fig. 14. NO TDS spectra after 10 L NO exposure followed by CO exposure to (a) 0 L, (b) 10 L, (c) 20 L, (d) 50 L, (e) 100 L, and (f) 300 L.

에 의해서 β -NO도 β -CO로 치환된다. γ -NO의 경우에는 Fig.13의 경우와 거의 비슷한 경향을 보이고 있는데, 이는 γ -NO가 CO_2 생성반응에 대한 활성이 크고, Pt 표면에 소량 존재하기 때문에 소량의 흡착 CO만 있어도 반응을 완결할 수 있으므로 설명할 수 있다. 이상의 실험결과를 간단한 식으로 나타내면 다음과 같다.



3.2.2. CO와 NO의 상호작용

Fig. 15는 깨끗한 Pt에 CO 선흡착량을 변화시키면서 각각 5 L의 NO를 노출시킨 후 얻은 CO_2 TDS 스펙트라를 나타낸 그림이다. CO_2 의 최대 생성속도를 나타내는 온도는 β -NO의 피크위치인 470 K이며, 선흡착된 CO의 양이 증가할수록 α -NO와 γ -NO의 피크위에서 각각 shoulder가 생김을 알 수 있다. Fig. 10의 NO TDS 스펙트라에서 보면 α -NO의 양이 β -NO 보다 많은 반면에 CO_2 의 생성이 α -NO에 비해서 월등하게 많

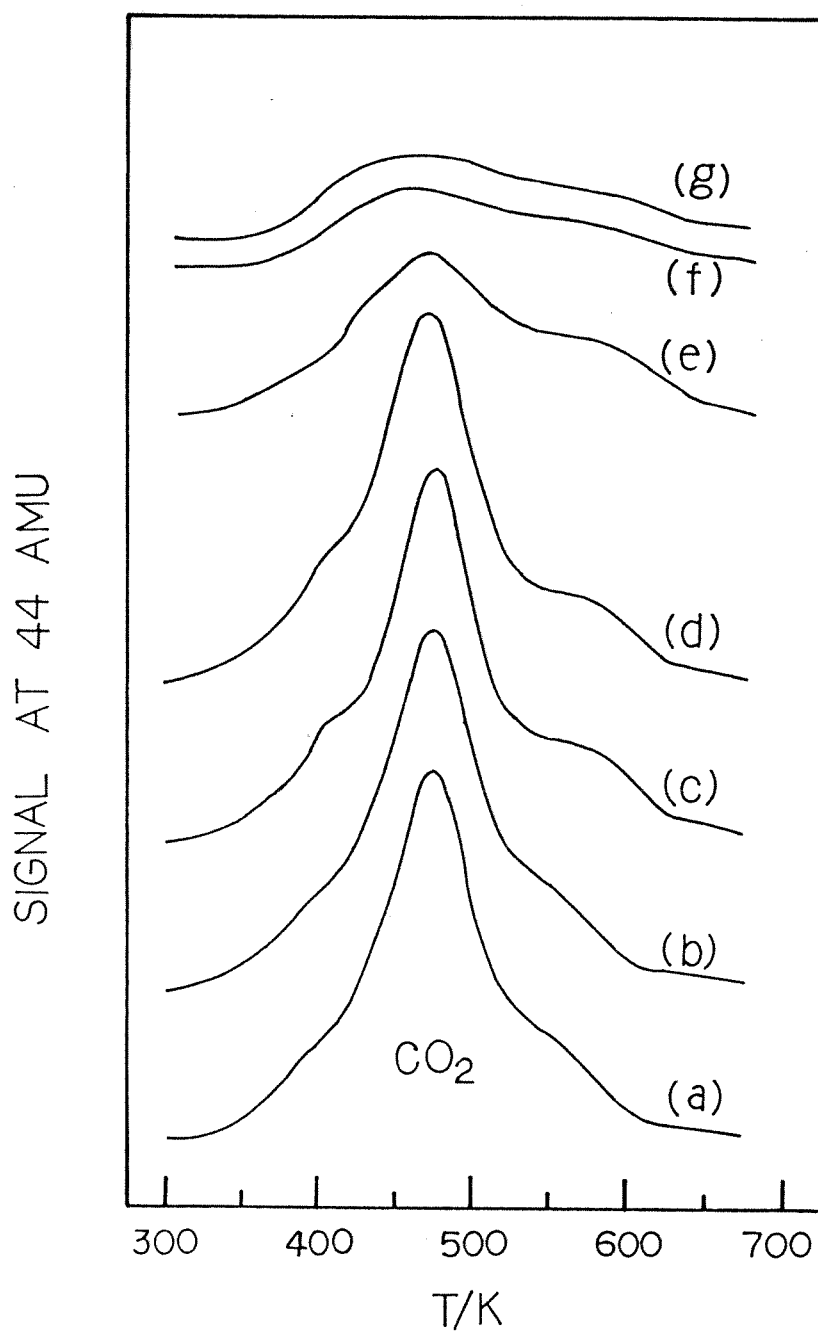


Fig. 15. CO₂ TDS spectra after 5 L NO exposure on the CO-preadsorbed Pt surface. The amount of predosed CO is (a) 1 L, (b) 2 L, (c) 3 L, (d) 3 L, (e) 5 L, (f) 10 L, and (g) 20 L.

이 일어나는 것으로 보아, α -NO는 NO 분해반응에 낮은 활성을 보이는 Pt(111)에 기인하고 β -NO는 NO 분해반응에 큰 활성을 보이는 Pt(100)에 기인하는 것을 다시 한번 확인 할 수 있다. 일반적으로 NO는 Pt에 분자형태로 상온에서 흡착하며[85-87], 가열에 의하여 일부 결정면에서 분해한다고 알려져 있다[88-90]. 본 실험결과에 따르면, Pt 표면에 흡착하고 있는 NO의 분해는 β -NO의 탈착온도에서 일어나며 이 온도에서 흡착 CO와의 반응이 최대속도로 이루어짐을 알 수 있다. 따라서 Pt 위에서 NO와 CO 반응의 율속단계는 NO의 분해반응이라고 할 수 있다.

Fig. 16은 Pt에의 CO 선흡착량을 변화시키면서 각각 5 L의 NO를 노출시킨 후 얻은 CO₂ TDS 스펙트라의 곡선면적에서 계산한 CO₂ 생성량을 CO 선흡착량의 함수로 나타낸 것이다. 이 그림에서 보면 1 L의 CO 선흡착시 생성된 CO₂의 양이 급격하게 증가하며 2 - 3 L의 CO 선흡착시 그 양이 최대가 되고 4 L 이상의 CO 선흡착시는 그 양이 급속히 감소됨을 알 수 있다. 0 L의 CO 선흡착시 생성되는 CO₂는 NO의 노출시 background CO에 의하여 흡착되는 CO에 기인한다. CO의 선흡착량이 비교적 작을 경우(CO 노출량 1 L 이하)는 CO 선흡착 후에도 Pt 표면에 NO의 분해반응에 쓰일 수 있는 빈 흡착점이 충분하여 분해반응 생성물인 흡착 O원자가 많이 존재하며 CO₂의 생성량은 CO의 흡착량에 비례하여 증가한다. 반면에 CO의 선흡착량이 비교적 클 경우(CO 노출량 4 L 이상)에는 Pt 표면에 흡착 CO가 많이 존재하여 NO의 흡착 및 분해반응을 방해하기 때문에 CO₂의 생성량은 CO의 흡착량에 반비례한다. CO₂의 생성량은 표면에 거의 같은 양의 흡착 CO와 흡착 O원자가 존재할 때 최대의 값을 보인다. 이상의 결과에서 유추하여 보면 Pt 위에서

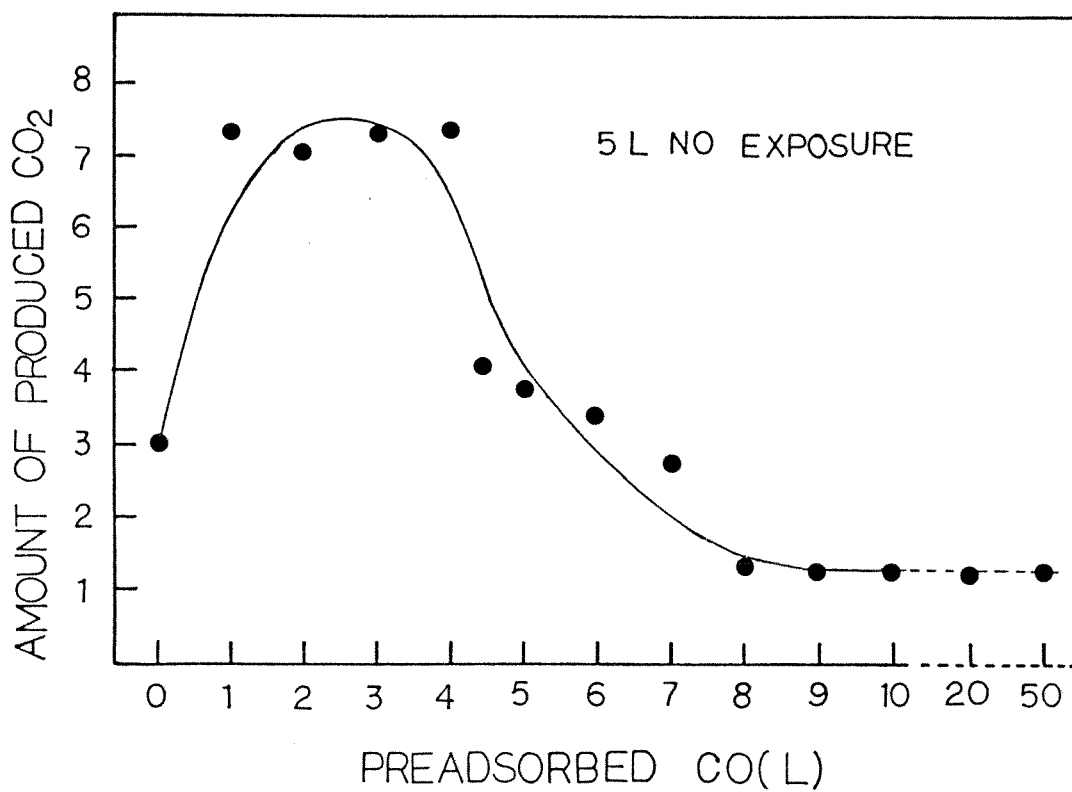


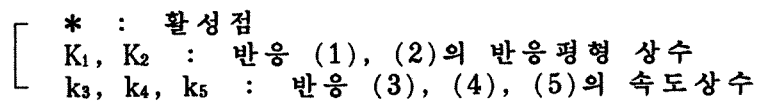
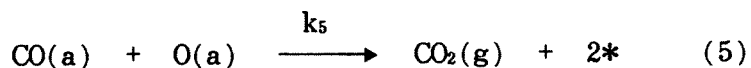
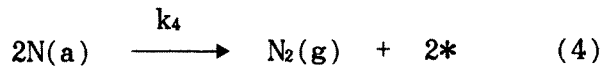
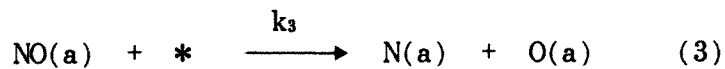
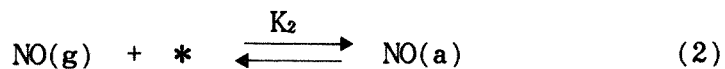
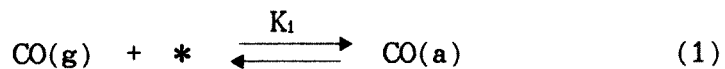
Fig. 16. Total amount of CO₂ desorbed as a function of preadsorbed CO. The amount of NO exposure is 5 L.

비정상상태하의 NO와 CO의 반응은 흡착상태의 반응물이 결합하여 반응을 일으키게 된다는 Langmuir-Hinshelwood(LH) 메카니즘을 따라 진행됨을 알 수 있다.

3.3. 정상상태하에서 CO와 NO와의 반응

3.3.1. 이론적 고찰

정상상태하에서 CO와 NO의 반응이 각 반응물의 흡착상태에서만 일어난다고 가정하고 간단한 반응단계를 나타내면 다음과 같다.



본 실험결과와 여러 문헌[91-93]에 의하면, 전체적인 반응인

$2\text{CO} + 2\text{NO} \longrightarrow 2\text{CO}_2 + \text{N}_2$ 의 율속단계는 $\text{NO}(\text{a})$ 의 분해반응인 (3) 반응으로 알려져 있다. NO 분해반응에 직접적인 영향을 미치는 $\text{NO}(\text{a})$ 와 활성점의 표면농도는 각 반응물의 조성 및 압력, 온도 등에 의하여 복합적으로 영향을 받기 때문에 넓은 범위의 반응물 조성과 반응온도에 대하여 반응실험 자료를 만족할만하게 설명할 수 있는 일반화된 속도식을 얻기란 매우 힘들다. 따라서 본 실험에서 얻은 자료들은 $\text{O}(\text{a})$ 와 $\text{CO}(\text{a})$ 의 상호 연관성을 각 조건에 맞추어 고려하여 반응특성을 정성적으로 해석하기로 한다. 참고로 위의 식 (1) - (5)에 대하여 계산한 반응속도식을 나타내면 다음과 같다[94].

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = \frac{k_3 K_2 P_{\text{NO}}}{\left(1 + k_1 P_{\text{CO}} + K_2 P_{\text{NO}} + \frac{K_2}{2k_4} P_{\text{NO}}^{0.5} + \frac{K_2 k_3}{K_1 k_5} \frac{P_{\text{NO}}}{P_{\text{CO}}}\right)^2} \quad (6)$$

반응 (5)는 Pt에서는 상온에서도 매우 빠르게 진행하며, (2), (3)의 반응으로 완결되는 NO 의 분해반응의 속도식은 문헌에 의하면 여러가지 형태가 보고되어 있다[37].

3.3.2. 반응온도의 영향

Fig. 17은 CO 와 NO 의 압력을 각각 1×10^{-7} Torr로 일정하게 유지하면서 Pt의 온도를 변화하면서 얻은 정상상태하의 CO_2 생성속도를 나타낸 것이다. 그림에서 보면 CO_2 의 생성반응은 약 350 K에서 시작되며 400 K 근방에서 속도가 급격하게 증가하여 560 K에서 최대 생성속도를

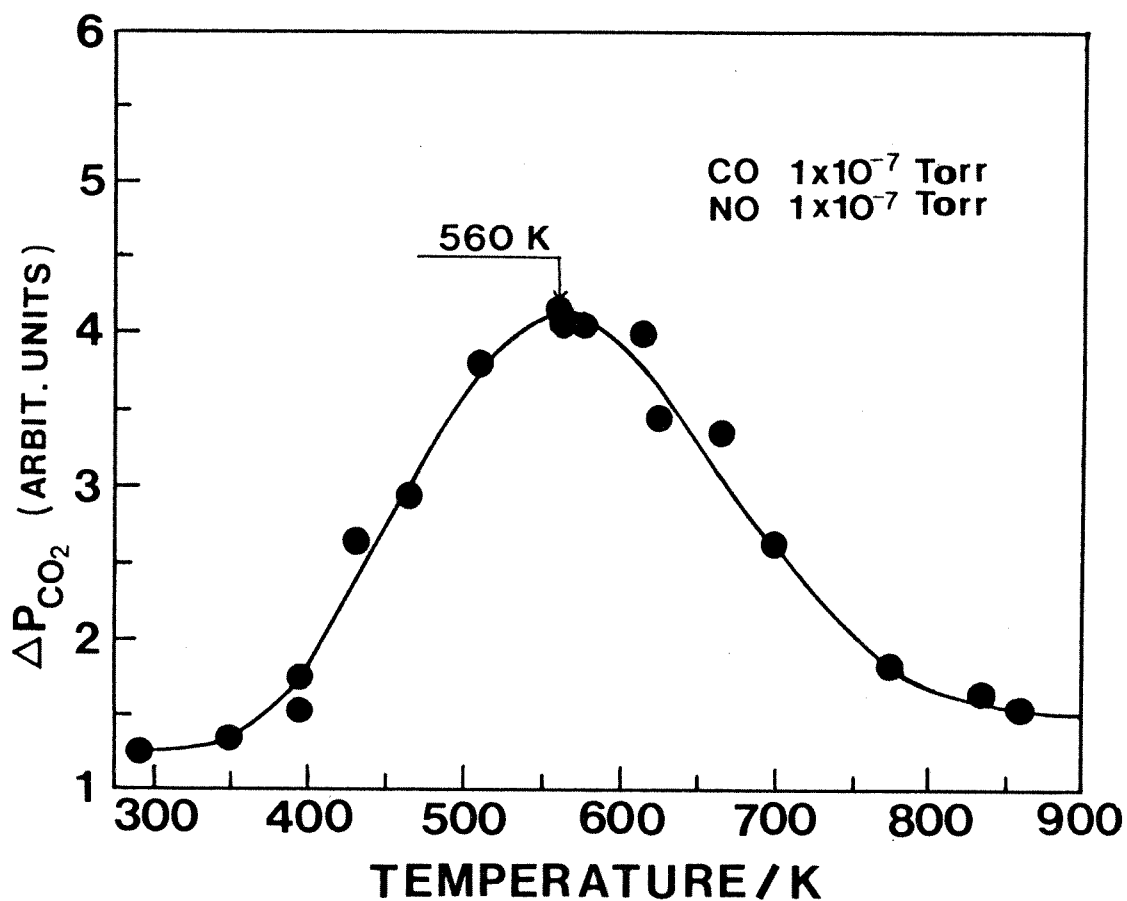


Fig. 17. Steady-state CO_2 formation rate as a function of temperature. The pressures of CO and NO is each fixed at 1×10^{-7} Torr.

보이고 그 이상의 온도에서는 속도가 급속하게 감소하고 있다. 반응의 개시온도는 Pt(100)에서의 NO 분해개시온도와 일치하며[30], 이는 위의 반응조건에서 NO의 분해반응이 CO₂ 생성반응의 율속단계임을 나타낸다. 400 K 근방에서 반응속도가 급격하게 증가하는 것은 이 온도에서 일부 CO(a)의 탈착이 일어나 표면에 빈 흡착점이 생기며 이 곳에 NO가 흡착한 후 분해하여 O(a)의 표면농도가 증가하기 때문으로 설명할 수 있다. Schwartz와 Schmidt 등[43]은 Pt(100)을 이용한 TDS 실험에 나타나는 410 K 근방의 반응온도에서 반응폭발 현상이 표면 흡착종의 농도변화에 따른 표면구조의 변화에 기인하다고 주장했는데 본 실험에서는 이들이 발견한 온도에 따른 반응속도의 진동현상이 나타나지 않음으로 보아 O(a)의 표면농도 증가로 반응급증 현상을 설명하는 것이 타당하다. 한편, CO₂의 최대 생성속도가 β-CO의 탈착온도인 530 K 보다도 높은 560 K에서 나타나는 것은 이 온도에서 표면에 존재하는 CO(a)와 NO의 분해반응으로 생성된 O(a)의 표면 농도비가 반응적정비인 1에 가깝기 때문으로 보인다. 이상의 실험결과는 Adlhoch와 Lintz [95]의 Pt 위에서 CO와 NO와의 정상상태 반응실험 결과 550 K에서 650 K 사이의 온도범위에서 최대반응속도를 나타내는 것과 같은 경향을 보이고 있으며, Campbell 등[96]의 Pt(111) 위에서 CO 산화반응에 관한 molecular beam 실험결과와는 거의 일치하고 있다. 560 K 이상의 온도에서 급속하게 반응속도가 감소하는 것은 Pt의 온도가 너무 높기 때문에 표면에 존재하는 반응물의 절대농도가 급속하게 감소하기 때문이다. 이러한 온도에 따른 표면농도 변화에 기인한 반응속도의 변화는 Ir(111) 위의 CO 산화반응실험에서 XPS로 자세하게 연구되었다[97].

3.3.3. CO 압력의 영향

Fig. 18은 반응온도를 Fig. 17에서 CO_2 최대생성속도를 나타내는 560 K로, NO의 부분압을 1×10^{-7} Torr로 각각 일정하게 유지하고 CO의 압력을 변화하면서 얻은 정상상태하에서의 CO_2 생성속도를 logarithm scale로 나타낸 것이다. 반응이 3.3.1.에서의 반응단계를 따라 진행한다고 가정하면 NO의 압력이 일정한 경우 CO의 압력이 매우 낮은 때는 반응속도식이 CO의 압력에 대해 2차이고, CO의 압력이 높을 때는 -2차로 나타난다. 하지만 그림에서 보면 CO의 압력이 1.35×10^{-7} Torr 까지 증가할 때에는 1차로 나타나고, 그 이상의 압력에서는 -0.3차로 나타나므로 본 실험조건에서는 (1)에서 (5)의 반응식을 따라서 반응이 진행되지 않음을 알 수 있다.

속도식이 CO의 압력에 대하여 1차인 영역에서는 NO의 압력이 CO의 압력보다 높으므로 표면에는 NO의 분해반응으로 생성된 O(a)가 많이 존재하므로 흡착하는 CO는 모두 반응하여 CO_2 로 된다고 볼 수 있다. 이러한 경우에 O(a)로 포화된 표면도 CO의 흡착을 방해하지 않는다는 사실[98]을 고려하면 속도식은 CO의 압력에 1차로 표시된다.

CO의 압력이 1.35×10^{-7} Torr 이상인 영역에서는 CO(a)의 표면농도가 점점 커져서 CO(a)가 NO의 분해반응을 억제하기 시작한다. 만일 CO(a)의 억제반응이 간단한 흡착경로를 통하여 일어난다고 가정하고 CO의 압력에 대한 반응차수를 구하면 다음과 같다. CO의 압력이 P_{co} 일 때의 평형 피복률을 θ_{co} 라 하면 Langmuir 흡착등온식에서[99]

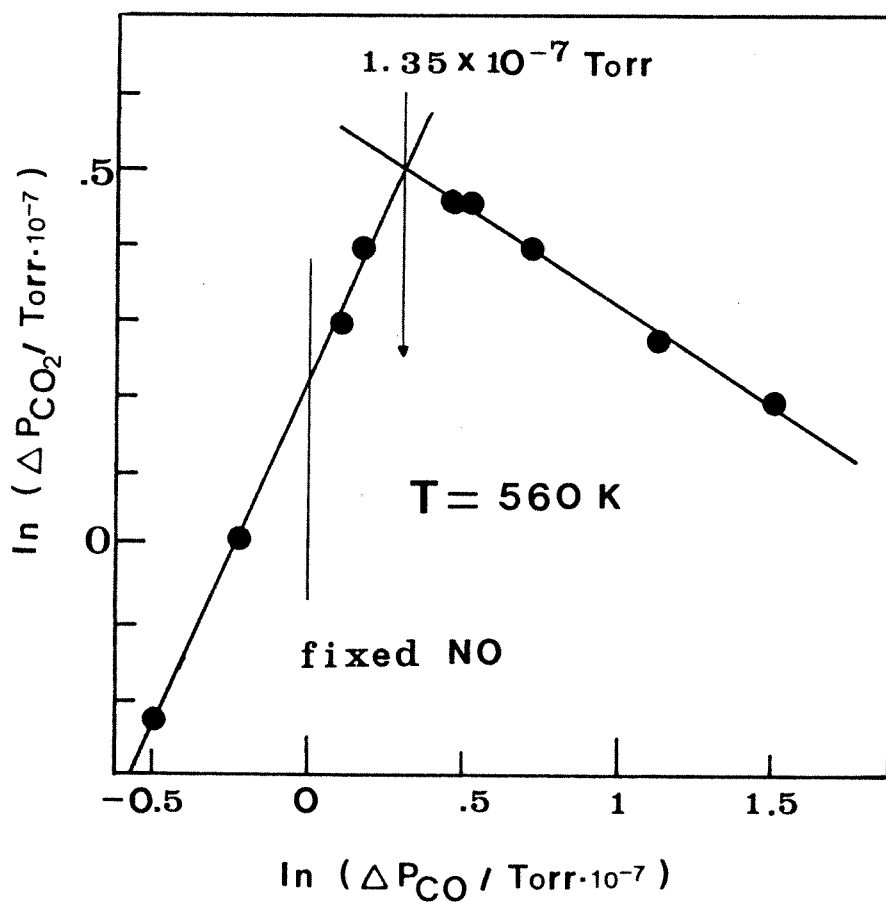


Fig. 18. Steady-state CO_2 formation rate as a function of CO pressure for fixed temp. = 650 K and $P_{\text{NO}} = 1 \times 10^{-7} \text{ Torr}$.

$$\theta_{CO} = \frac{KP_{CO}}{1 + KP_{CO}} \quad (K : \text{흡착평형상수}) \quad (7)$$

으로 표시할 수 있고 빈 표면의 분율 θ^0 는

$$\theta^0 = (1 - \theta_{CO}) = \frac{KP_{CO}}{1 + KP_{CO}} \cdot \frac{1}{KP_{CO}} \quad (8)$$

의 식으로 나타난다. 이러한 비어있는 표면에 흡착한 NO의 일부분이 분해반응을 일으켜 O(a)를 생성하고, O(a)의 전부가 CO(a)와 반응하여 CO₂를 생성한다고 하면 반응속도식은

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = P_{NO}\theta^0 = P_{NO}P_{CO}^{-1} \quad (9)$$

로 되어 CO의 압력에 대하여 -1차의 식으로 나타난다. 그러나 실제적으로 -0.3차의 식으로서 더 큰 차수를 나타내는데 이러한 차이를 나타내는 이유를 열거하면 다음과 같다.

- (1) CO(a)가 NO의 흡착 및 분해를 동시에 방해한다.
 - (2) NO의 분해반응은 복합적인 과정을 경유하여 O(a)에 의하여 방해받는다.
 - (3) CO(a)는 O(a)와 반응하여 CO₂로 제거된다.
- 위의 세가지 사항이 서로 상호 연관성을 가지고 변화하기 때문에 간단히 해석하기가 어렵다.

Fig. 19는 NO의 부분압을 1×10^{-7} Torr, 반응온도를 (a) 490 K, (b) 720 K로 각각 유지하고 CO의 압력을 변화하면서 얻은 정상상태에서의 CO₂ 생성속도를 logarithm scale로 나타낸 것이다. (a)의 경우

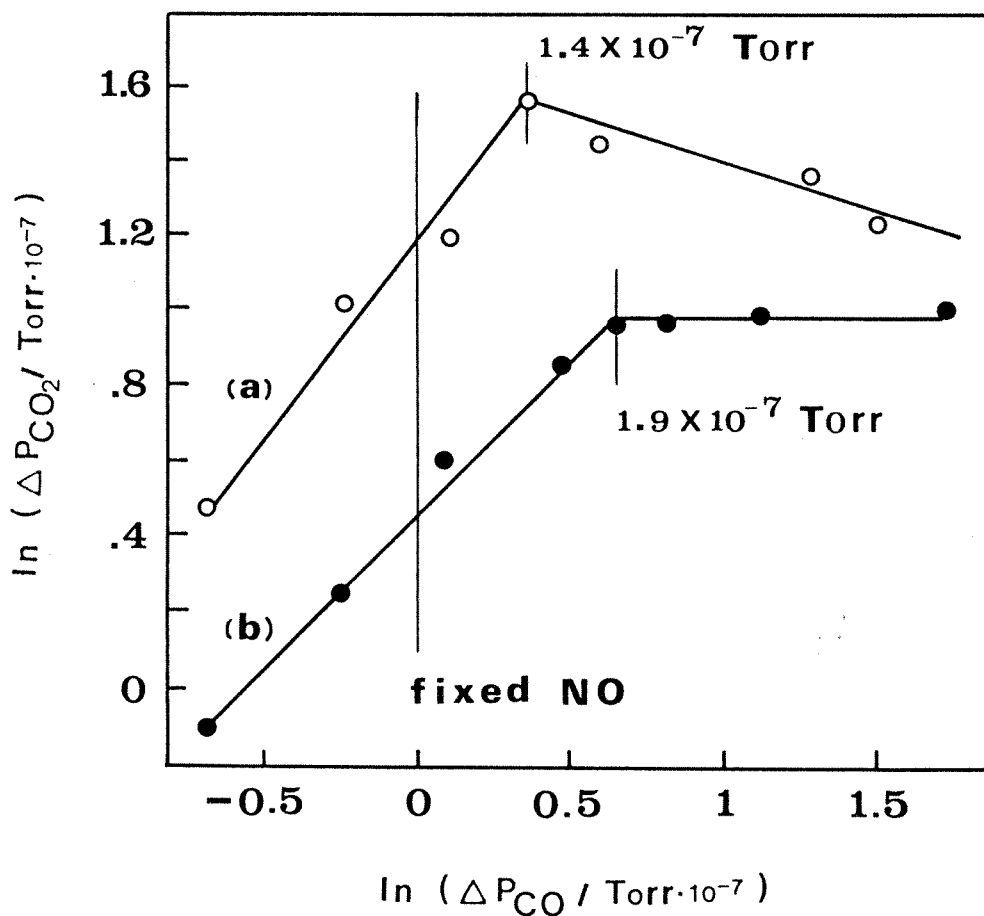


Fig. 19. Steady-state CO_2 formation rate as a function of CO pressure for fixed temp. (O: 490 K, ●: 720 K) and $P_{\text{NO}} = 1 \times 10^{-7}$ Torr.

에는 560 K의 경우와 거의 같은 경향을 나타내고 단지 최대반응속도 값만 560 K의 경우보다 약 30 % 정도 작은 값을 가진다. (b)의 경우에는 최대반응속도를 얻는데 필요한 CO의 압력이 1.9×10^{-7} Torr로서 (a)보다 크며, 그 이상의 CO 압력하에서는 속도식이 CO의 압력에 무관한 0차식으로 표시된다. Pt 표면의 온도가 비교적 높을 때에는 표면에 주로 O(a)가 존재하게 되고 CO의 흡착은 720 K에서의 평형흡착량 이상 일어나지 못한다. CO의 압력증가에 무관하게 반응속도가 일정한 사실은 CO와 NO와의 반응이 LH 메카니즘에 따라 진행된다는 것을 명백하게 나타낸다.

3.3.4. NO 압력의 영향

Fig. 20은 반응온도를 560 K, CO의 압력변화를 1×10^{-7} Torr로 일정하게 유지하고 NO의 압력을 변화하면서 얻은 CO₂의 생성속도를 logarithm scale로 나타낸 것이다. NO의 압력이 증가함에 따라서 전반적으로 CO₂의 생성속도가 계속 커지고 있으며, NO의 압력에 대한 CO₂ 생성속도의 복잡한 의존경향은 Lintz와 Weisker[46]의 Rh 위에서 NO와 CO의 반응실험 결과에서도 나타나고 있다. 이들은 이러한 현상이 제한 반응물인 O(a)의 양이 각 반응물과 생성물의 거동에 따라 transient하게 변하기 때문에 일어난다고 설명한다.

본 실험조건에서는 Pt 표면에 CO가 지배적으로 존재하며 NO의 분해반응에 의해 생성된 O(a)는 CO(a)와 전량 반응하는 것으로 보인다. 이러한 사실은 CO와 NO의 공흡착 실험에 의하여 간접적으로 확인할 수

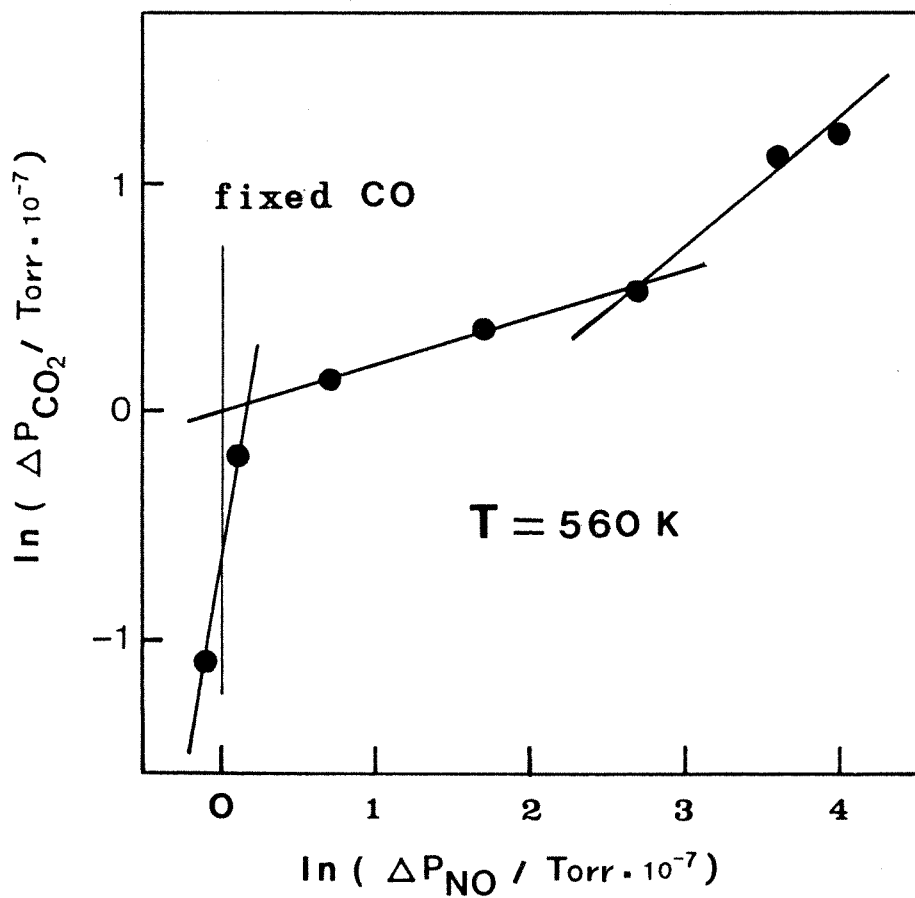


Fig. 20. Steady-state CO_2 formation rate as a function of NO pressure for fixed temp. = 650 K and $P_{\text{CO}} = 1 \times 10^{-7}$ Torr.

있다. Fig. 21은 2 L의 CO를 선폐착하고 2 L의 NO를 후흡착한 후 얻은 NO, CO, CO₂ 각각의 TDS 스펙트럼을 나타낸 그림이다. 여기에서 CO₂ 곡선의 크기는 5배로 확대한 것이다. 탈착곡선의 면적을 비교해 보면 표면에는 주로 CO가 흡착하고 있음을 알 수 있다. 또한 NO(a)는 소량이 분자상태의 NO로 탈착하고 그 나머지는 β -NO의 피크위치에서 CO(a)와의 반응에 의해서 소모되고 있다. 이러한 현상은 CO 대 NO의 몰비가 1인 혼합기체를 일정시간 동시에 노출시킨 후 얻은 결과에서도 나타난다. 그 이유는 CO의 흡착력이 NO 보다 커서 CO의 흡착에 의한 NO의 흡착억제 및 흡착된 NO의 CO에 의한 치환현상이 일어나기 때문이다.

Fig. 20에서 NO의 압력상승에 따른 반응속도식에서의 NO 압력에 대한 차수는 3.5, 0.2, 0.5의 순차적인 값으로 변화한다. NO의 압력이 비교적 낮을 때 높은 차수를 보이는 것은 NO의 흡착, 분해반응에 의한 O(a)의 생성, O(a)와 CO(a)와의 반응에 의한 CO₂ 생성 및 빈 흡착점의 확장 등의 일련의 연쇄작용에 의해 반응속도가 급증하는 것으로 생각된다. NO의 압력이 비교적 높은 경우(1.5×10^{-7} Torr 이상)의 반응속도 변화경향에 관하여는 정확하게 설명하기가 어렵다.

3.3.5. CO와 NO와의 반응 메카니즘

단편적이기는 하지만 지금까지 연구한 결과 중에서 반응기구 규명에 관련이 있는 사항을 정리하면 다음과 같다. 먼저 CO와 NO의 흡탈착 실험에 의하면 본 실험에서 사용한 다결정 Pt 표면은 주로 Pt(111)과 Pt(100)으로 구성되어 있으며 NO의 분해반응은 Pt(100) 위에서 일

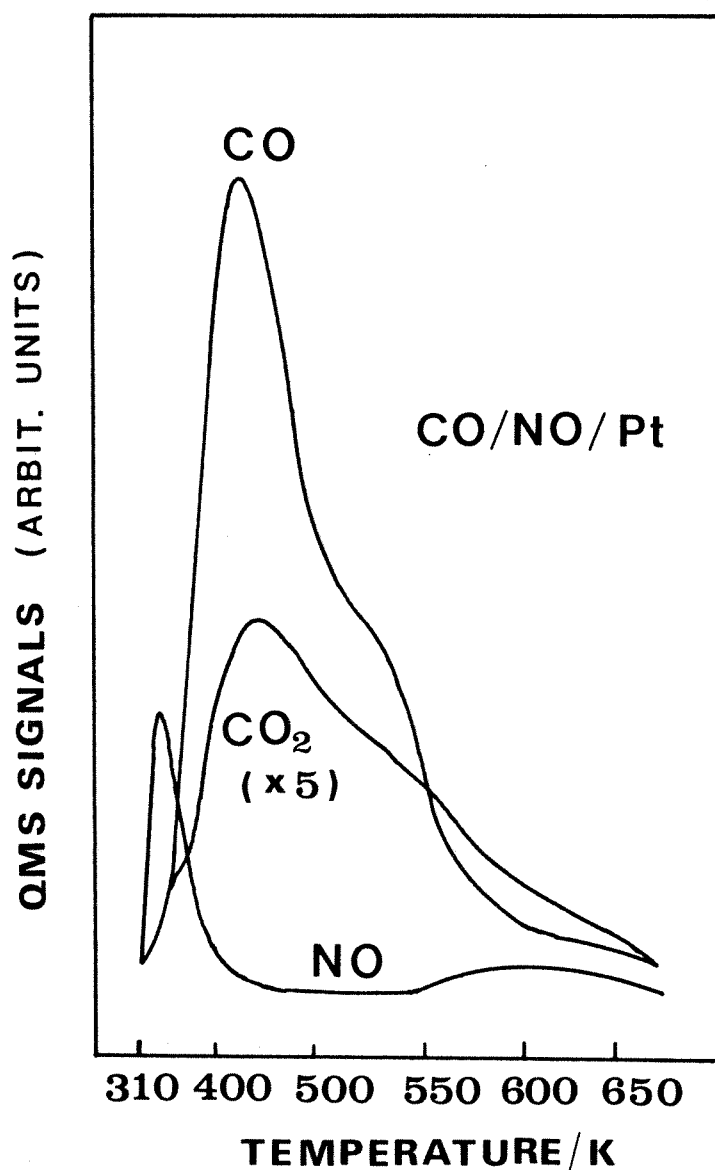
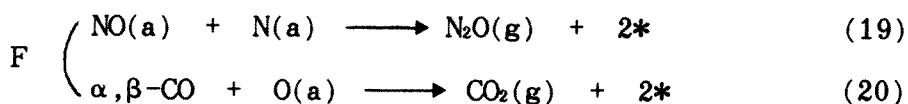
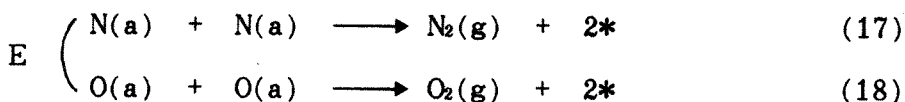
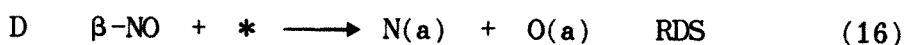
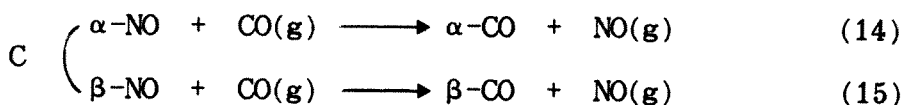
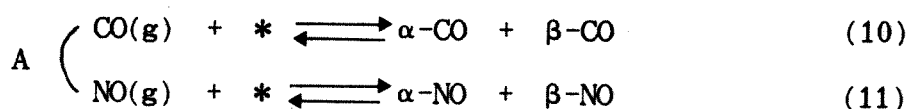


Fig. 21. Thermal desorption spectra for CO, NO, CO₂ after 2 L NO exposure to the 2 L CO predosed Pt. CO₂ curve is scaled up by 5.

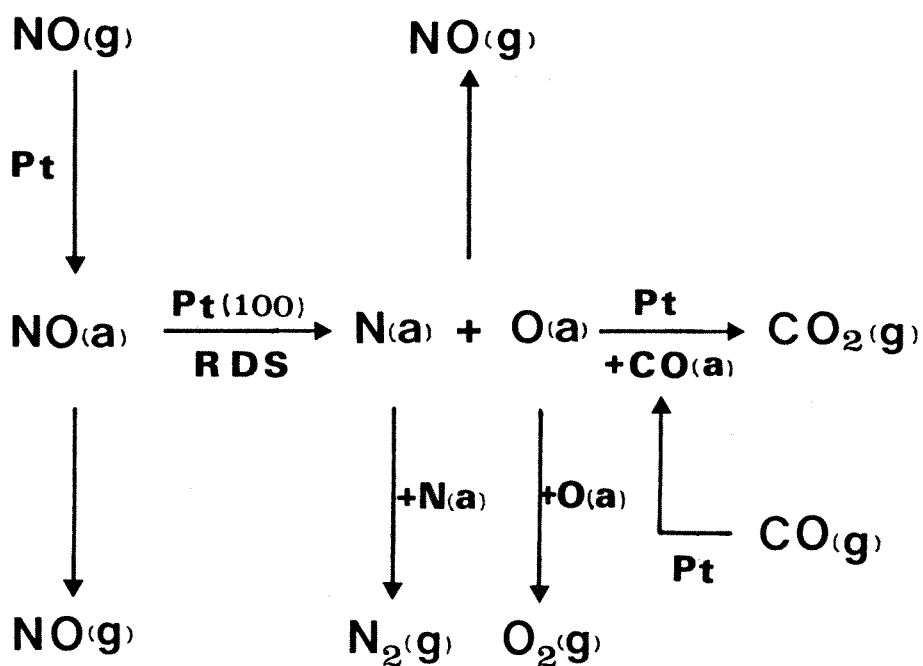
어남을 알 수 있다. CO와 NO의 공흡착 실험에 의하면 CO는 NO의 흡착을 방해하고 흡착된 NO를 치환하며 NO와 반응하여 CO₂를 생성시킨다. 또한 CO와 NO와의 정상상태 실험에 의하면 CO₂ 생성반응은 CO(a)와 NO의 분해반응으로 생긴 O(a)와 결합하는 LH 메카니즘을 따라 일어나며, 반응의 율속단계는 NO의 분해반응이다. 하지만 NO 분해반응에 영향을 미치는 인자의 복잡성 때문에 만족할만한 반응속도식을 도출하지 못하였다. 한편, CO(a)와 O(a)와의 반응은 structure insensitive한 반응으로 알려져 있으므로 [100] Pt 전표면에서 일어날 수 있으나, 반응온도에 흡착에너지가 큰 O(a) 보다는 CO(a)가 표면에서 더 잘 이동할 것이므로 반응은 주로 O(a)의 표면농도가 높은 Pt(100)에서 일어나리라고 예상할 수 있다. 이상의 결과들을 종합적으로 도식화한 것이 Scheme 1에 잘 나타나 있다. 본 실험조건에서는 반응 (19)에 의한 N₂O 생성은 나타나지 않았다. 각 단계의 소반응들은 각자 독립적으로 일어나는 것이 아니라 서로 유기적인 영향을 미치면서 일어나기 때문에 반응기구의 좀 더 자세한 규명을 위해서는 세심하고 체계적인 연구가 필요하다. 각 소반응들을 세분하여 반응식으로 나열하면 다음장과 같다.

3.4. CO와 NO와의 반응에 대한 S의 피독현상

일반적으로 촉매표면에 촉매독이 흡착하면 촉매독의 강한 흡착에 의한 활성점의 blocking 현상과 촉매독의 전자적 성질에 기인하는 전



[	A : adsorption & desorption B : surface diffusion C : displacement reaction D : dissociation reaction E : recombination reaction F : surface reaction	]
---	---	---



(g) : gas phase
(a) : adsorbed phase

Scheme 1. The model for reaction between NO and CO on Pt.

자적 영향 등의 두 가지 사항이 고려된다. Fig. 22는 이러한 두 영향을 도식적으로 나타내고 있다. 활성점 B에는 촉매독이 직접 점유하고 있기 때문에 다른 반응물이 흡착하지 못하며, 만일 촉매독 한 개가 활성점 한 개를 차지한다고 가정하면 반응활성은 촉매독의 표면농도에 선형적으로 반비례하여 감소한다. B에 인접하고 있는 활성점은 활성점을 구성하는 촉매원자 중 하나 이상이 촉매독과 직접적으로 결합하고 있는 Es와 활성점의 구성원자 전부가 촉매독이라는 직접적인 결합을 하고 있지 않은 Ei 등의 두 종류로 분류된다. 촉매표면에 촉매독이 흡착하면 필연적으로 주위의 촉매원자는 촉매독이 전자적 영향을 받게 되는데 이때 이 영향의 범위에 관하여는 두 가지 주장이 있다. 즉, 촉매독이 Es에만 영향을 미친다는 short-ranged effect[101-103]와 Ei 즉, 촉매표면의 모든 활성점에 영향을 미친다는 long-ranged effect [104-106]이다. 이 두가지 견해는 아직까지도 대립되고 있는 실정이다.

CO와 NO의 촉매반응계에 S가 도입되면 구조적으로 반응물의 흡착 방해가 있는 외에도 전자적으로 반응물의 흡착에너지 변화, 이들의 복합적인 요인 등으로 인한 NO 분해반응의 방해 등에 의해 반응활성이 감소될 것이 예상된다.

3.4.1. S의 탈착현상

표면에 흡착하고 있는 S의 탈착현상에 관한 지식은 S에 의한 피독 현상과 피독된 촉매의 재생연구에 많은 도움을 주므로 이에 관하여 먼저 알아보기로 한다.

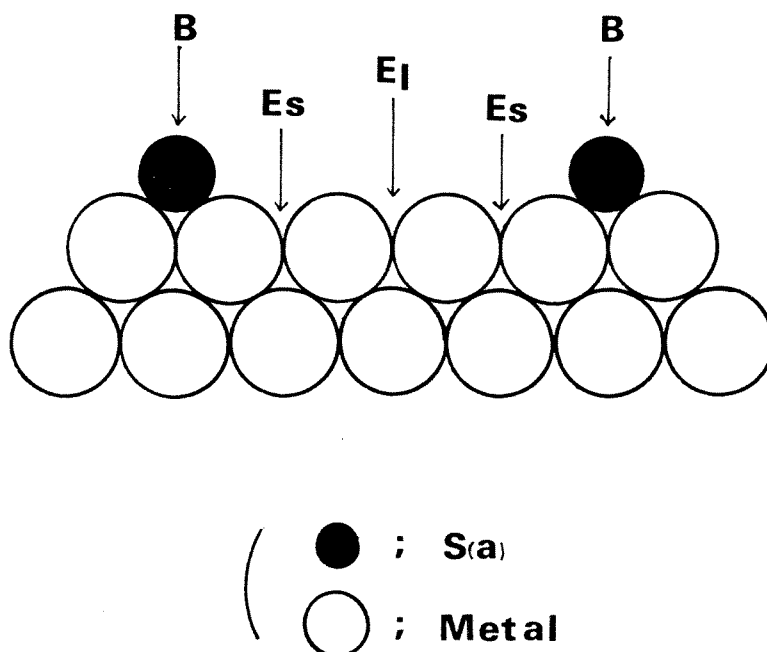


Fig. 22. Geometric and electronic effects in S poisoning.
 B: blocked site, Es: site affected by a short-
 ranged electronic effect, E_l: site affected by
 a long-ranged electronic effect.

Fig. 23는 Pt에서 H_2S 의 노출량을 변화하면서 얻은 S TDS 스펙트럼을 나타낸 그림이다. 60 L의 노출에 의하여 두 개의 탈착피크가 나타나며, 노출량의 증가에 따라 α 피크의 온도는 560 K로 일정하며 β 피크의 온도는 800 K에서 750 K 까지 감소한다. 탈착실험시 QMS 상에 $\text{S}_2(m/e = 64)$ 의 신호는 나타나지 않았다.

α 피크는 표면에서 탈착하는 oligomer 형태의 $\text{S}_x(3 < x < 10)$ 증기에 기인하는 것으로 보인다. 그 이유는 탈착이 일어나는 온도범위에서 S 원자상태의 증기는 열역학적으로 안정하지 못하고[107], S_2 는 감지되지 않기 때문이다. β 피크는 원자상태로 흡착되어 있던 S의 탈착에 기인한다. β -S는 800 K의 온도상승에 의하여 대부분이 탈착하고 그 나머지는 표면에 남아있어서 800 K 이상의 온도에서 지속적으로 탈착한다. 이러한 800 K 이상에서 서서히 탈착하는, 강하게 결합하고 있는 S는 앞으로 언급될 피독 및 재생실험결과에 비추어 볼 때 촉매의 피독현상에 직접적으로 관여함을 알 수 있다. 800 K 이하에서 S(a)의 형태가 높고 낮은 흡착에너지를 가지는 두 종류로 나타나는 것은 여러 다른 문헌에서도 볼 수 있다[54,108,109,110]. Berthier 등[108]에 의하면, 473 K에서 Pt(111)에 0.1 Torr의 H_2S 로 포화흡착 시키면 S(a)의 피복률이 0.59의 값을 가지나 623 K로 온도를 올리면 0.42 까지 감소한다. 0.42의 피복률을 가지는 S(a)는 비교적 높은 온도인 750 K 까지 안정하다. 이들은 623 K의 온도에서 안정하지 못하여 탈착하는 S(a)를 비교적 약한 결합력을 가지는 것으로 구분하였다. 한편, α , β -S의 흡착에너지가 비교적 낮은 것으로 보아 α , β -S는 최다배위수를 주는 안정한 흡착점이 아니라 불안정한 흡착점에 위치하고 있는 것으로 보인다.

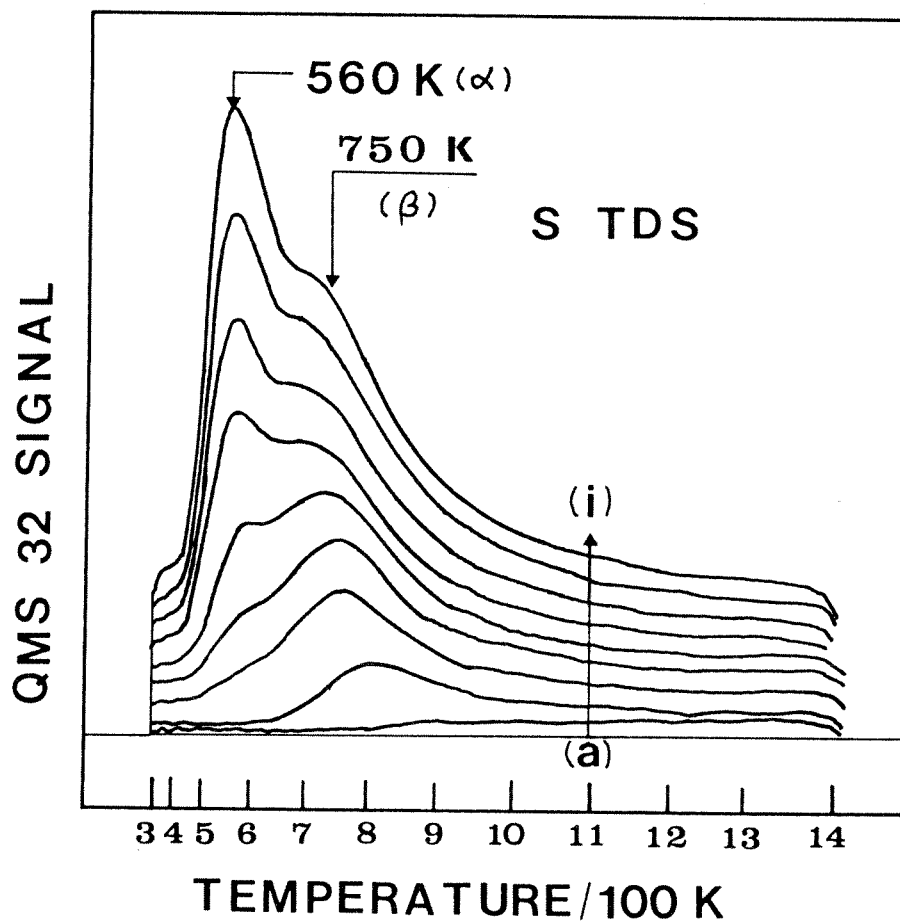


Fig. 23. S desorption spectra following H_2S exposures of the sample to (a) 2 L, (b) 3 L, (c) 5 L, (d) 7 L, (e) 9 L, (f) 18 L, (g) 24 L, (h) 36 L, and (i) 60 L.

3.4.2. CO의 흡착과정에 미치는 S의 영향

Fig. 24는 S(a)의 농도가 다른 표면에서 얻은 uptake 곡선으로부터 각각 계산한 CO의 부착계수를 CO의 노출량의 함수로 나타낸 것이다. H₂S의 노출량을 (a), (b), (c)의 경우 각각 0 L, 2 L, 3 L이었다. 그림에서 보면 S(a)의 농도가 증가할수록 초기부착계수와 CO uptake 양이 동시에 감소하며, 또한 CO 노출초기에 부착계수가 일정하게 나타나는 범위가 줄어든다. 이러한 현상은 S(a)가 직접 CO의 흡착을 방해할 뿐 아니라 precursor 상태의 CO가 표면에 이동하는 것을 방해하기 때문에 생기는 것으로 보인다. Gdowski와 Madix[51]는 S(a)가 존재하면 terrace에 흡착한 CO가 step으로 이동하는 것을 방해한다고 발표한 바 있다.

Fig. 25는 Pt 위에서 S(a)의 농도를 변화하면서 각각 5 L CO를 노출한 후 얻은 CO TDS 스펙트라를 나타낸 그림이다. S(a)가 증가함에 따라서 CO의 흡착량이 계속 감소하고 있으며, 피크온도는 α -CO의 경우 S 피복률이 0.55 까지는 400 K에서 380 K 까지 감소하며(영역 i)), 0.55에서 0.89의 영역에서는 380 K로 일정하고(영역 ii)) 그 이상의 S 피복률에서는 380 K에서 350 K 까지 다시 감소한다. 반면 β -CO의 경우는 S 피복률의 증가에 따라 530 K에서 450 K 까지는 계속 감소한다. 영역 i)에서는 비교적 S(a)의 농도가 낮지만 CO의 흡착에너지가 전체적으로 감소되는 것으로 보아 S(a)는 표면에 고르게 펼쳐져 있어서 S(a)에 의한 영향이 최대에 미치는 것으로 생각된다. 이때 새로운 CO의 탈

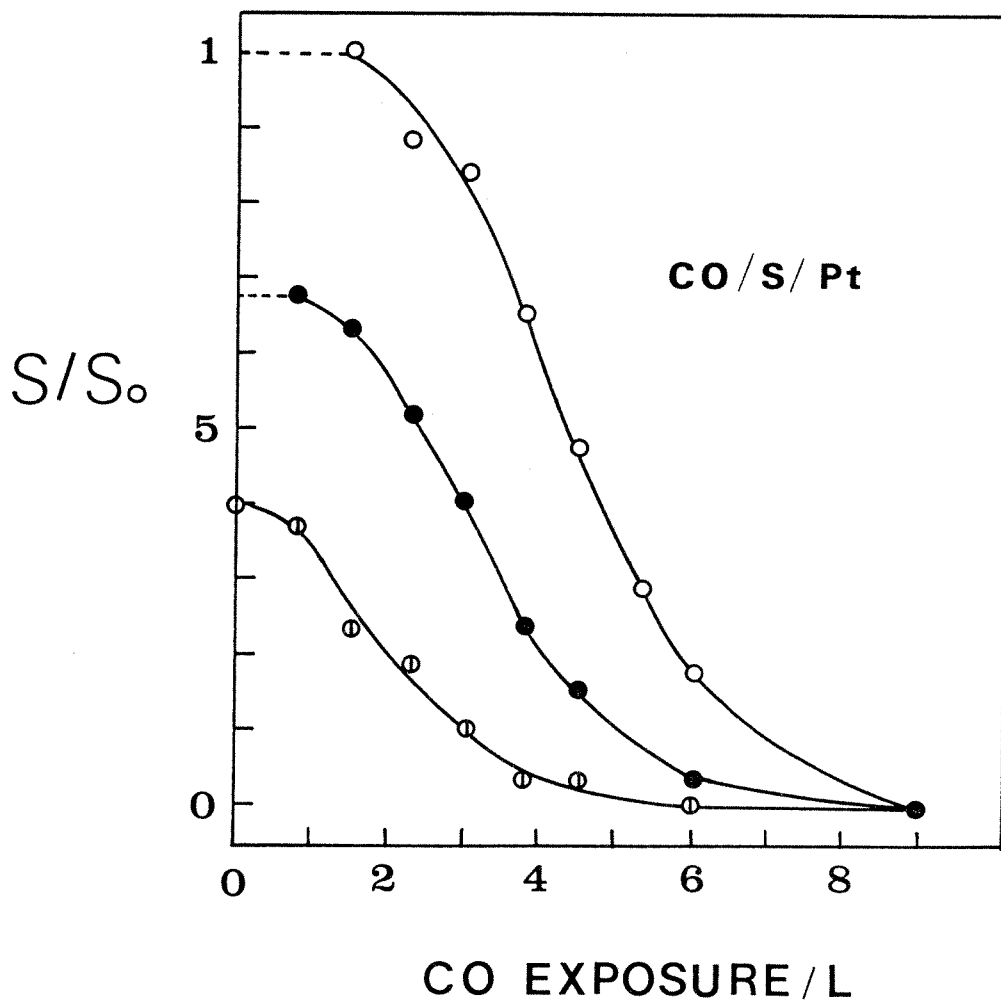


Fig. 24. CO sticking coefficient as a function of CO exposure for three initial conditions: ○ - clean surface, ● - 2 L H₂S predosed surface, ⊖ - 3 L H₂S predosed surface. S_0 is the initial sticking coefficient for clean Pt.

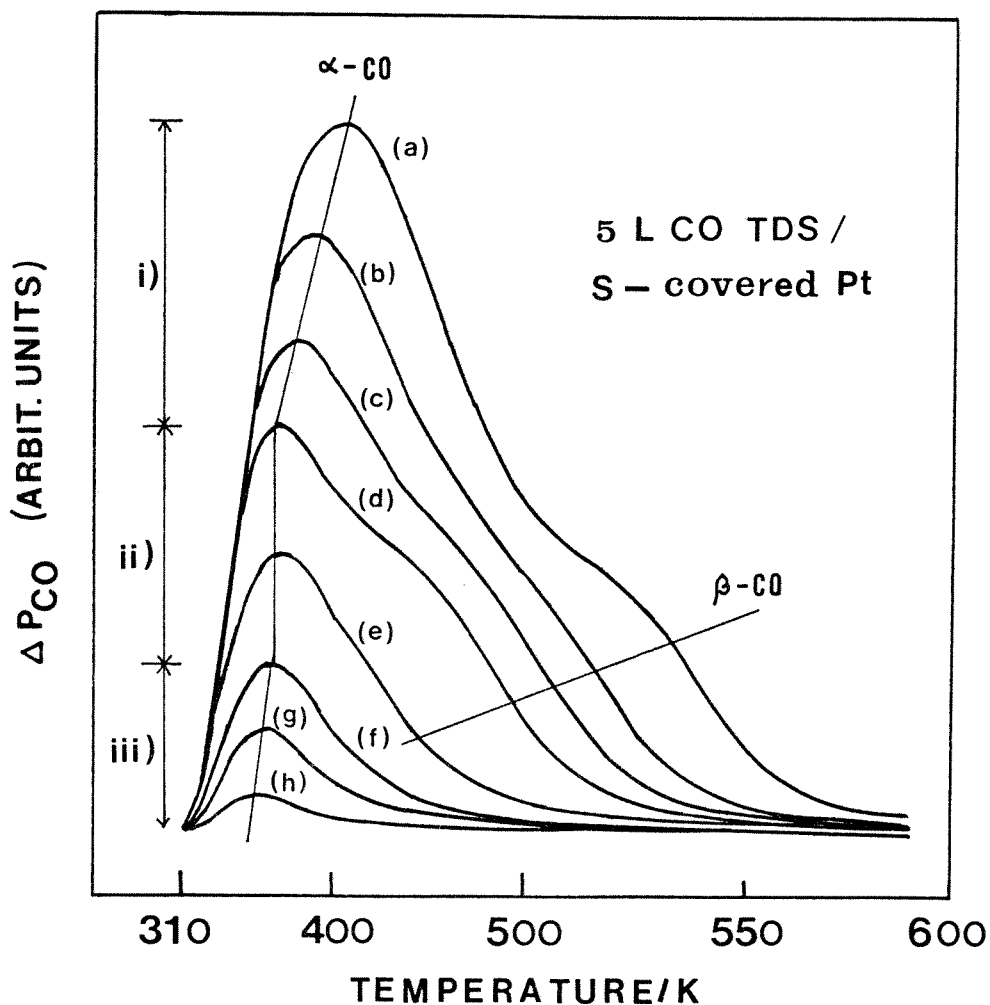


Fig. 25. 5 L CO desorption spectra from partially S-covered Pt : the normalized S coverage to the amount of CO uptake is (a) 0, (b) 0.25, (c) 0.41 (d) 0.55, (e) 0.76, (f) 0.89, (g) 0.94, and (h) 0.99.

착피크가 생기지 않는 것으로 보아 $S(a)$ 는 CO의 흡착에 long-ranged한 영향을 미치는 것으로 판단된다. 영역ii)에서 $S(a)$ 의 농도가 증가하여도 α -CO의 피크온도가 변하지 않는 사실은 $S(a)$ 의 island 형성으로 설명할 수 있다. $S(a)$ 의 농도가 일정량 이상이 되면 $S(a)$ 가 island를 형성하며 증가되는 $S(a)$ 는 $S(a)$ island의 크기를 성장시키는데 소모된다고 가정하면, island 밖의 표면에 흡착하는 CO는 $S(a)$ 의 증가에 큰 영향을 받지 않는다. 따라서 피크온도는 일정한 값을 가진다. 하지만 $S(a)$ island의 크기가 더 커지면 외부에 흡착하는 CO에도 영향을 미쳐서 피크온도가 낮은 쪽으로 변화하게 된다(영역 iii)). 이러한 $S(a)$ 의 각 영역에서의 모습을 도식적으로 나타내면 Fig. 26과 같다. 한편, $S(a)$ 에 의하여 α, β -CO의 피크온도가 감소하는 것은 S의 전기음성도가 커서 주위의 Pt 원자로 부터 전자를 끌어당기며 결과적으로 Pt 원자의 전자밀도가 낮아져서 Pt에서 CO 2π 반결합성 궤도함수로의 back-donation 정도가 감소하기 때문으로 설명할 수 있다.

$S(a)$ 의 농도에 따른 표면의 성질을 좀 더 자세히 살펴보기 위하여 각각의 표면에서 CO의 흡착현상을 살펴보기로 한다. Fig. 27의 (a), (b), (c)는 $S(a)$ 의 피복률이 각각 0.25(영역i)), 0.76(영역ii)), 0.94(영역iii))인 표면에서 CO의 노출량을 변화하면서 얻은 일련의 CO TDS 스펙트라를 나타낸 그림이다. (a) 곡선을 보면 표면에는 아직까지는 α, β -CO를 줄 수 있는 흡착점이 많이 남아 있으며, α, β -피크온도의 위치가 전체적으로 낮은 온도쪽으로 깨끗한 표면에서의 경우에 비하여 이동한 것으로 보아 $S(a)$ 는 주위의 흡착점에 큰 영향을 미침을 알 수 있다. 따라서 영역i)에서의 $S(a)$ 는 Fig. 26의 모습으로 표면에 존재함

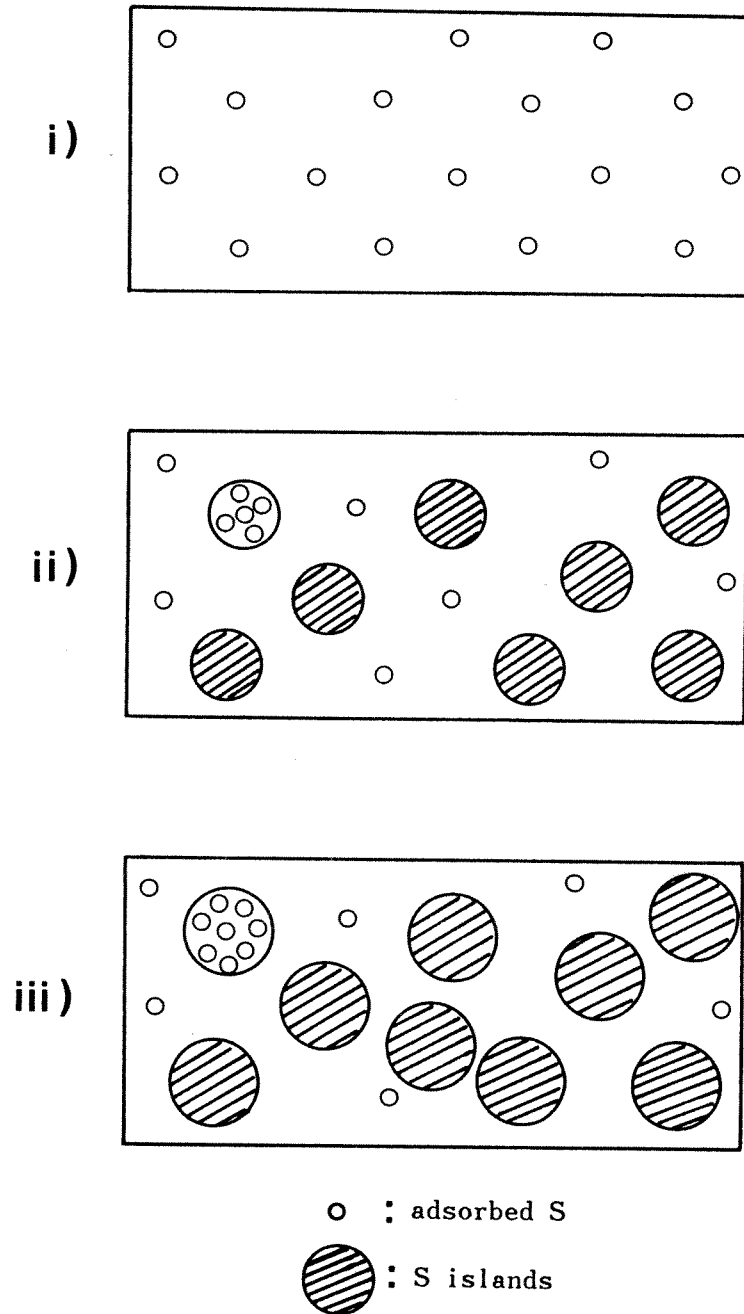


Fig. 26. The imaginative features of adsorbed S in region i), ii), iii).

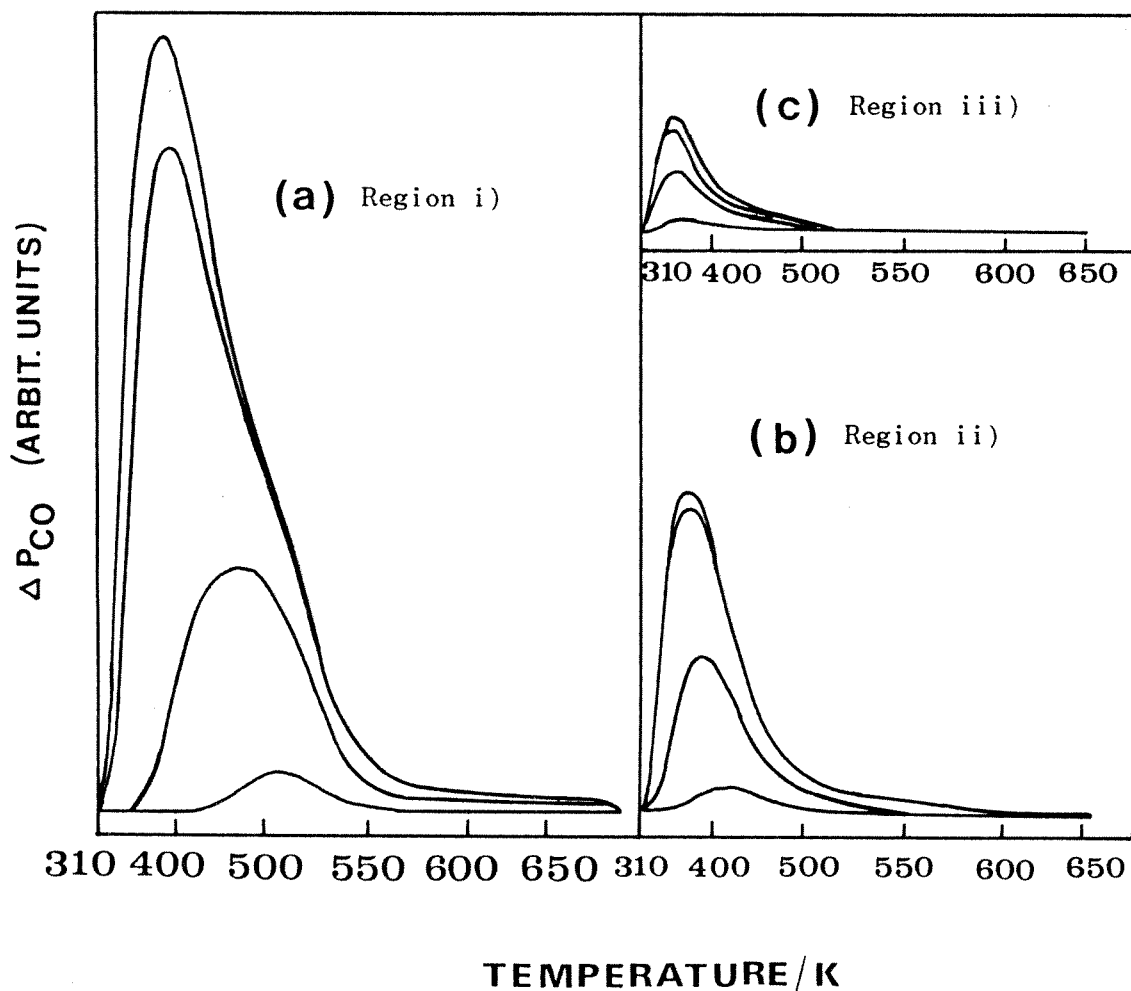


Fig. 27. The series of CO TDS spectra from three partially S-covered Pt surfaces. The CO exposure sequence in each experiment is 0.2, 0.5, 2, and 3 L and the normalized S coverage to the amount of CO uptake is (a) 0.25, (b) 0.76, and (c) 0.94.

을 유추할 수 있다. 곡선(b)는 영역ii)에서 나타나는데 곡선상에 β 피크는 나타나지 않고 있으며 α 피크는 노출량이 증가함에 따라 낮은 온도쪽으로 이동하고 있다. 따라서 영역ii)에서는 S(a)의 영역이 확장됨에 따라 β 피크를 주는 흡착점은 모두 점령당하였고 α 피크를 주는 흡착점도 많이 감소하였음을 알 수 있다. (c)의 경우에는 S(a)의 표면농도가 매우 높아서 거의 모든 표면을 S(a)가 덮고 있으며 남아있는 흡착점은 산발적으로 흩어져 있는 것으로 보인다.

Fig. 28은 Pt 위에 3 L의 H_2S 를 노출시켜 표면에 S를 1회 도입하는 것을 1단위로 하여 누적적으로 S의 도입량을 증가하면서 얻은 CO의 총탈착량과 α -CO의 피크높이를 normalize한 값을 나타내고 있다. 이때 각 경우에 CO의 노출량은 5 L이었다. S(a)의 증가에 따라 CO의 총탈착량은 단조롭게 감소하고 있으며 CO의 피크높이는 7단위를 경계로 하여 감소비율이 큰 값에서 작은 값으로 바뀐다. 7단위의 H_2S 에 의하여 도입되는 S(a)의 피복률은 0.55로서 Fig. 18의 (d) 경우와 같은 값을 가지며, 이는 S(a)의 island 형성이 시작되는 값이다. 따라서 다시 한번 S(a)의 island 형성을 확인할 수 있다.

S(a)의 island 형성사실은 CO와 S의 흡착특성에 의하여도 설명할 수 있다. CO는 Pt(100)[111-113]이나 Pt(111)[114] 위에서 피복률이 낮을 때에도 island를 형성하려는 경향이 있으며, S도 같은 성질을 가지고 있음이 [115] 보고되었다. 따라서 각기 island 형성을 원하는 두 흡착질이 표면에 공존하면 같은 흡착질이 서로 모여서 island를 쉽게 형성하리라는 것을 예상할 수 있다. 이러한 S의 island 형성현상은 Abon 등 [116]의 Pt-Ni(111) 합금에서의 CO 흡탈착실험에서도 나타났다.

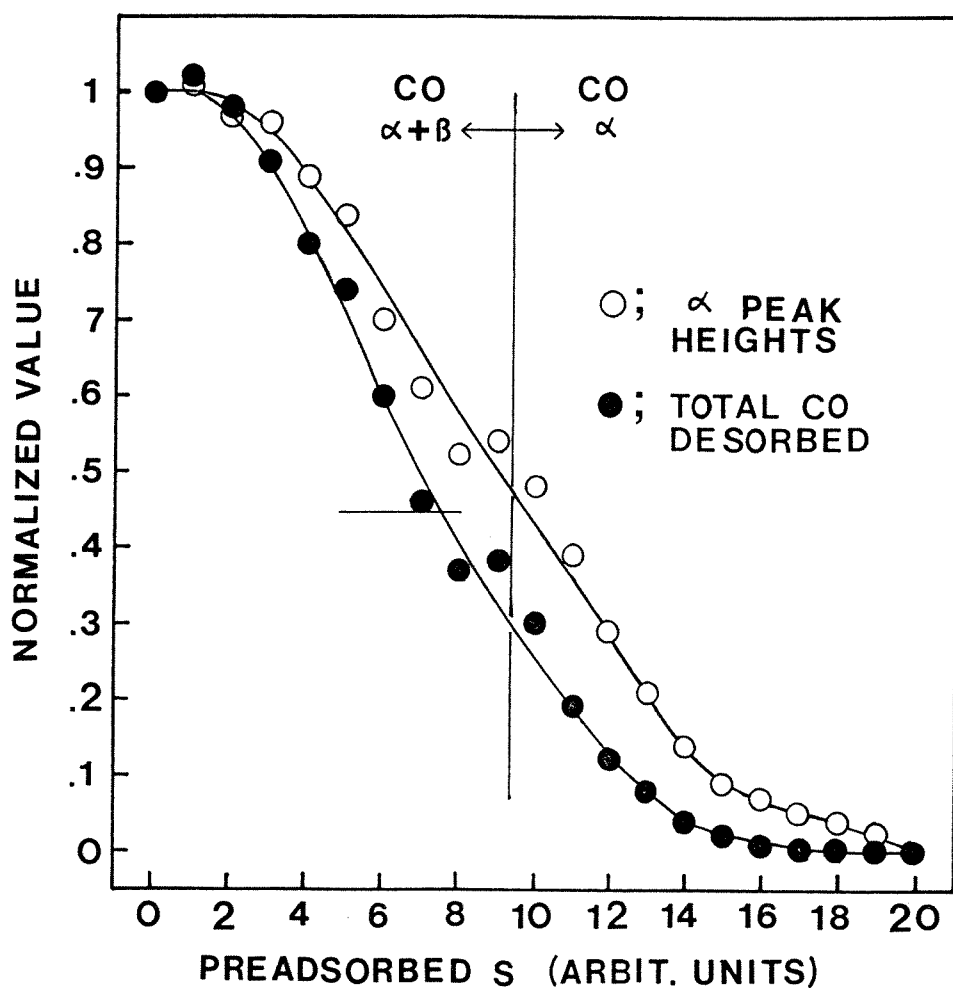


Fig. 28. The normalized total amount of CO desorbed ($\bullet$) and α peak height ($\circ$) as a function of amount of preadsorbed S.

또한 Uy 등[117]은 Cu(110) 위에서 AES와 MEM(Mirror Electron Microscopy)으로 실험한 결과에 근거하여 573 K에서 AES 상의 S 피크높이 대 H₂S 노출시간의 상관그림에서 sigmoid 형태의 곡선이 나타나는 것이 S(a)의 표면확산에 의한 S island 성장에 기인한다고 유추하였으며, Ho 등[118]은 Ni(100) 위에서 CO 흡착에 미치는 S의 영향에 관한 실험 결과에서도 S island 모델을 제안하였다.

3.4.3. NO의 흡착과정에 미치는 S의 영향

Fig. 29는 Pt 위에서 S(a)의 농도를 변화하면서 각각 3 L의 NO를 노출시킨 후 얻은 NO TDS 스펙트라를 나타낸 것이다. S(a)의 농도가 증가함에 따라 CO의 경우와 마찬가지로 탈착량이 전반적으로 감소하며 피크온도는 α, β -NO 모두 낮은 쪽으로 계속 감소하고 있다. α -NO의 경우, β -NO 보다 더 낮은 S(a)에 의하여도 흡착이 blocking되는데 이는 α -NO를 주는 흡착점이 먼저 S(a)에 의하여 점령당하기 때문이 아니라 S(a)의 흡착에 의한 α -NO의 흡착에너지가 감소함으로 말미암아 실험온도에서 흡착하지 못하기 때문으로 설명하는 것이 타당성이 있다. NO의 경우는 α -CO의 경우와는 달리 S(a)의 농도가 증가하여도 피크온도가 일정한 영역(Fig. 25의 영역ii))이 나타나지 않는 것으로 보아 최소한 본 실험조건에서의 NO의 TDS 곡선으로부터는 S(a)의 island 형성을 확인할 수가 없었다.

한편, NO와 CO와의 반응에서 중요하게 취급되는 NO 분해반응에 미치는 S(a)의 영향을 알아보기 위하여 Pt 위에서 S(a)의 농도를 변화하

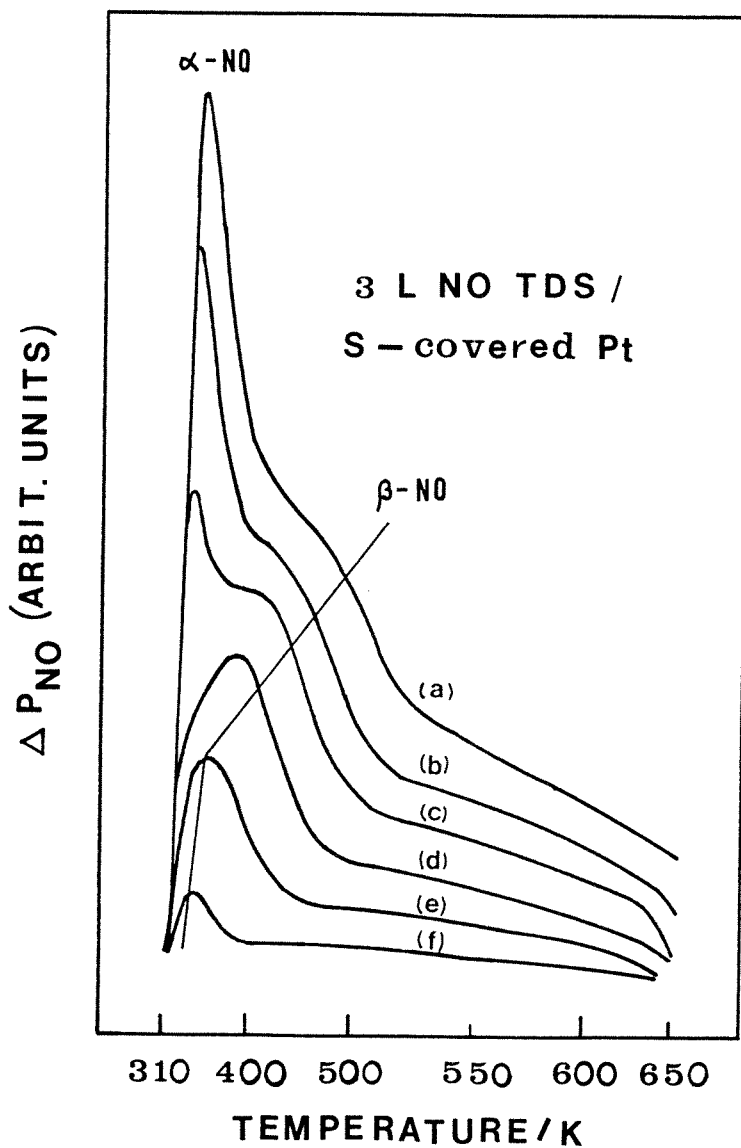


Fig. 29. 3 L NO desorption spectra from partially S-covered Pt : the normalized S coverage to the amount of NO uptake is (a) 0, (b) 0.23, (c) 0.42, (d) 0.63, (e) 0.81, and (f) 0.99.

면서 각각 3 L의 NO를 노출시킨 후 얻은 N_2 TDS 스펙트라를 Fig. 30에 나타내었다. QMS상의 m/e 값은 N_2 와 질량수가 같은 CO와의 혼동을 피하기 위하여 $14(N^+)$ 를 선택하였다. 그림에서 보면 S(a)의 농도가 증가함에 따라서 N_2 의 탈착량은 급속히 감소하고 있으며 α_2 피크가 α_1 피크보다 S(a)의 영향을 더 많이 받고 있음을 알 수 있다. 동일량의 S(a)에 대하여 N_2 의 탈착량 감소비율이 NO의 경우(Fig. 22)보다 더 큰 것으로 보아 S(a)는 NO의 분해반응을 일으키는 흡착점에 우선적으로 흡착함을 유추할 수 있다.

3.4.4. CO와 NO와의 반응에 미치는 S의 영향

Fig. 31은 S(a)의 농도가 각각 다른 Pt에서 CO 대 NO의 몰비가 1.16인 혼합기체를 3 L 노출한 후 얻은 반응생성물인 CO_2 의 TDS 스펙트라를 나타낸 그림이다. 이때 S(a)의 농도는 Fig. 25에서의 방법에 따라 계산하였다. S(a)의 농도가 증가함에 따라 CO_2 의 생성량이 점차 감소하고 있으며, 탈착피크온도는 S(a)의 농도가 0.55까지는 450 K로 거의 일정한 값을 가지다가 그 이상의 S(a)가 표면에 존재하면 낮은 온도쪽으로 이동한다. CO_2 의 생성량 감소속도는 Fig. 32에 나타난 바와 같이 낮은 S(a) 농도에서는 큰 값을 지나 점차로 S(a) 농도가 증가함에 따라 작아지고 있는데 이는 S(a)에 의한 이 반응에 있어서의 피독현상이 S(a)가 전 활성점에 무작위적으로 영향을 미치는 비선택적인 것이 아니라 특정 활성점에 우선적으로 영향을 미치는 선택적인 경향을 띠기 때문으로 판단된다. 한편, 탈착피크온도의 S(a) 농도에 따른

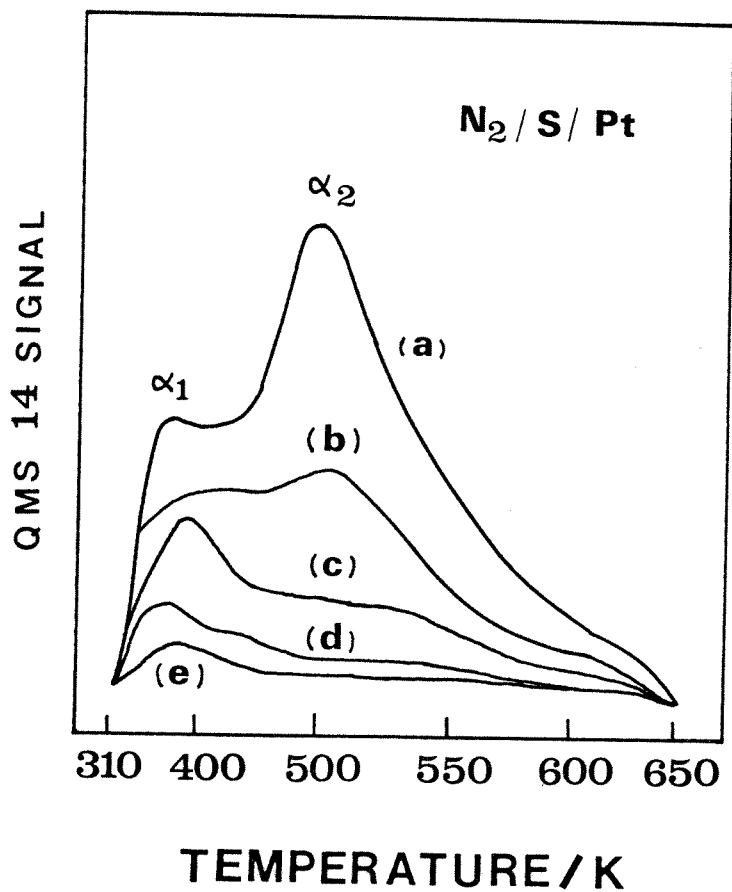


Fig. 30. N_2 TDS spectra after 3 L NO exposure to the partially S-covered Pt : the normalized S coverage to the amount of NO uptake is (a) 0, (b) 0.23, (c) 0.42, (d) 0.63, and (e) 0.81.

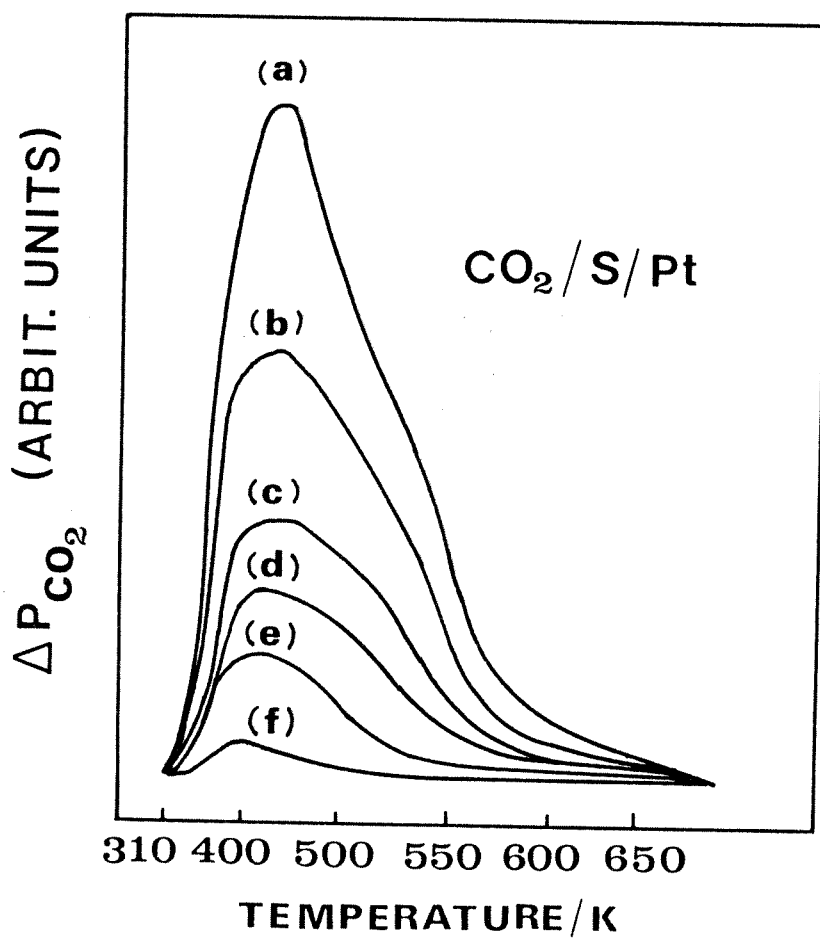


Fig. 31. CO_2 TDS spectra after 3 L mixed gas (mole ratio of CO to NO = 1.16) to the partially S-covered Pt: The normalized S coverage to the amount of CO uptake is (a) 0, (b) 0.18, (c) 0.25, (d) 0.41, (e) 0.65, and (f) 0.89.

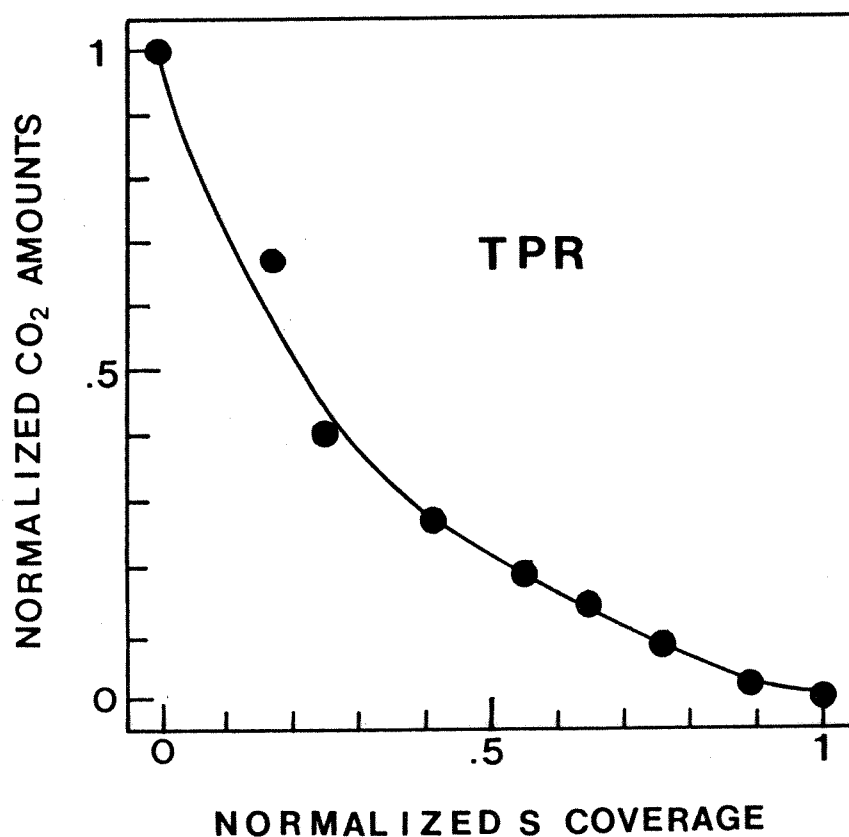


Fig. 32. Temperature programed CO₂ formation rate as a function of the amount of preadsorbed S. The mole ratio of CO to NO is 1.16 and Pt is exposed to 3 L.

변화는 S(a)의 island 형성 사실과 잘 일치하고 있다.

Fig. 33은 Pt 위에서 CO와 NO가 반응하고 있는 계에 2×10^{-8} Torr의 H_2S 를 도입했을 때의 반응활성 감소를 직접적으로 나타낸 것이다. 이때 도입되는 혼합기체의 CO 대 NO의 몰비는 2.5, 도입압력은 2×10^{-7} Torr이며 시료의 온도는 (a), (b), (c)의 경우 각각 420, 560, 715 K이다. 시료의 온도에 관계없이 H_2S 의 도입에 의하여 반응활성은 일정시간이 지나면 영으로 떨어지며, 반응활성의 지속시간은 온도에는 관계없이 초기활성에 비례하여 증가한다. 한편, H_2S 의 도입을 중지하여도 반응활성의 회복이 전혀 일어나지 않는다. 이상의 사실로부터 CO와 NO와의 반응에 있어서 S에 의한 피독은 약 700 K의 온도까지 완전하게 일어나며 비가역적인 현상임을 알 수 있다.

CO, NO의 흡착 및 반응에 미치는 S의 영향에 관한 일련의 실험결과를 간단히 도식화하여 scheme 2에 나타내었다. S에 의한 영향은 구조적인 것과 전자적인 두 가지로 나눌 수 있다. 구조적으로 S는 활성점을 blocking하여 반응물의 흡착을 방해하며 전자적으로 S는 반응물의 흡착에너지를 감소시킨다. 또한 이 두 가지의 복합적인 영향에 의하여 NO의 분해반응 및 CO_2 생성반응이 방해를 받게 된다. 즉, 반응에 필요한 활성점 ensemblity가 S(a)에 의하여 파괴된다.

3.5. S로 피독된 Pt의 재생

3.5.1. 가열에 의한 재생

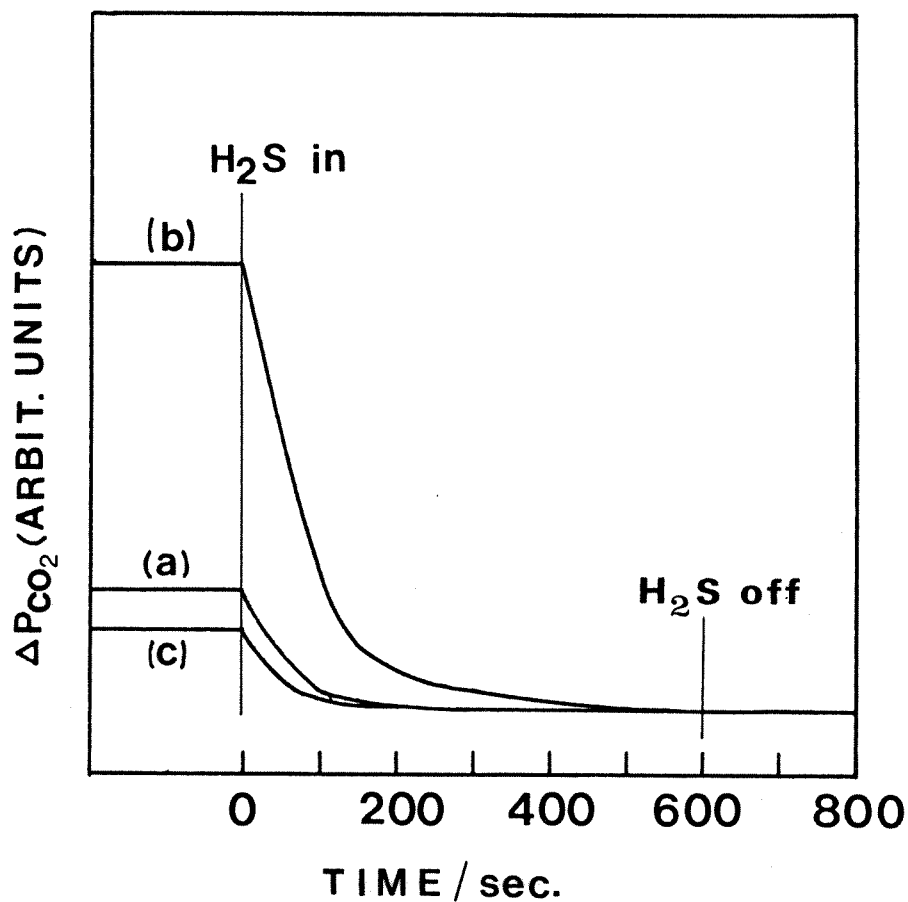
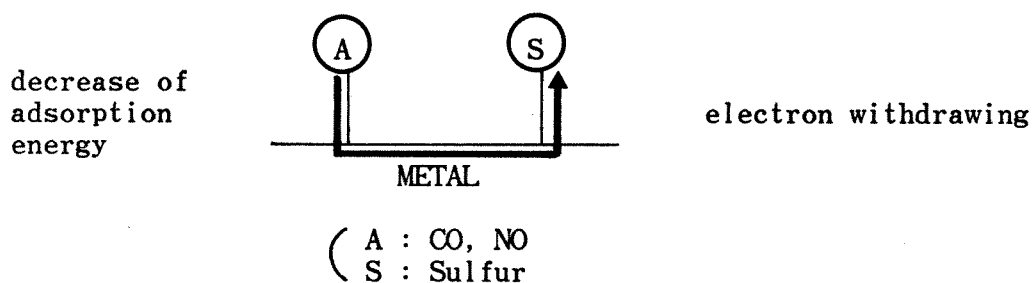


Fig. 33. The change of activity for the reaction between NO and CO after introducing 2×10^{-8} Torr H_2S at time zero as a function of time. The mole ratio of CO/NO is 2.5 and the total pressure in the system is 2×10^{-7} Torr. And the temperature of the sample is (a) 420 K, (b) 560 K, and (c) 715 K.

o **Geometric effect**

Simple site blocking $\longrightarrow$ Decrease of the amount
of CO, NO adsorbed

o **Electronic effect (long-ranged)**



o **Geometric + Electronic effect**

The decrease of NO dissociation reaction probability
 $\longrightarrow$ The destruction of sites ensemble for CO + NO reaction

Scheme 2. The effects of S on CO, NO adsorption and reaction
between two reactants.

Fig. 34는 H_2S 의 노출에 의하여 S로 완전히 피독된 Pt를 주어진 온도에서 각각 90 초간 가열한 후 회복된 CO의 흡착능 변화를 나타낸 그림이다. 여기에서 CO의 흡착능은 깨끗한 Pt에 포화흡착한 CO의 탈착량을 1로 하여 상대적으로 계산한다. 그림에서 보면 약 810 K의 온도로 가열하면 CO 흡착능의 회복이 시작되며 가열온도의 상승에 따라서 회복속도가 급격하게 빨라지고 약 1300 K로 가열하면 깨끗한 표면에서의 흡착능을 완전히 회복한다. 810 K의 회복능개시온도는 Fig. 23에서 α, β -S가 탈착한 후 넓은 온도범위에서 탈착하는 S(a)의 탈착 개시온도와 비슷하다. 따라서 800 K 이상의 온도에서 탈착하는 소량의 S(a)에 의하여 반응이 완전히 억제됨을 알 수 있다. 약 1100 K 이상의 온도로 가열시 급격한 CO 흡착능 회복을 보이는 것은 이 온도범위에서 CO의 흡착을 덜 방해하는 새로운 표면구조가 생성됨을 간접적으로 보여준다. Heegemann 등[54]의 LEED 실험에 의하면 S로 포화된 Pt(111)과 Pt(100)을 800 K 까지 가열하여 S(a)의 일부를 제거한 후 상온으로 냉각하면 표면구조가 각각 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$, $C(2 \times 2)$ 의 LEED 형태를 나타내며, 1100 K 이상의 온도로 가열하면 두 면 모두가 $P(2 \times 2)$ 의 LEED 형태를 나타냄을 알 수 있다. 따라서 1100 K의 온도로 가열시 형성되는 새로운 표면구조는 $P(2 \times 2)$ 의 LEED 형태를 나타내는 구조임을 유추하여 판단할 수 있다.

본 실험과 Hayek 등[50]의 실험결과에 따르면 S(a)는 1300 K 이상 가열하면 표면에서 완전히 제거되나, Heegemann 등[54]의 실험에서는 1500 K 이상 가열하여야 깨끗한 표면이 얻어진다. 이러한 차이는 각각

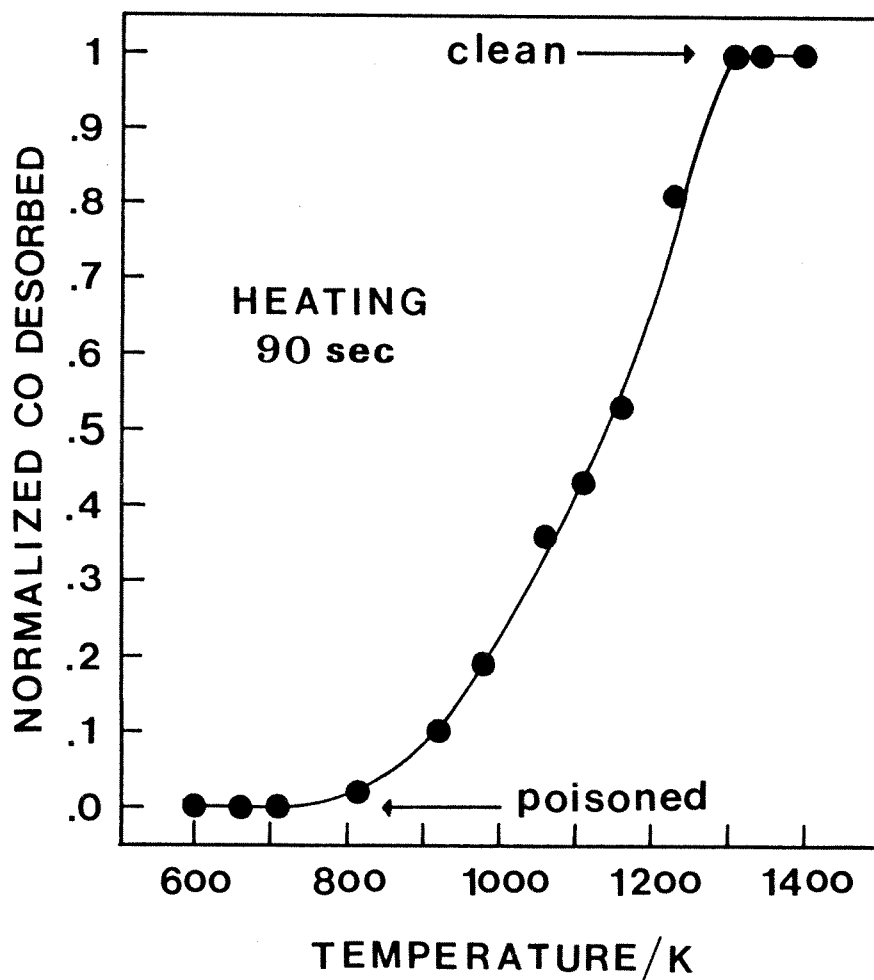


Fig. 34. The normalized area of the CO TDS spectra obtained by 5 L CO exposure at room temperature after heating fully S-poisoned sample to the corresponding temperature for 90 sec.

의 실험조건을 자세히 살펴보면 Heegemann 등의 실험에서는 가열속도가 분당 10 K로서 1500 K 까지 온도를 상승시키는데 120 분 이상 시간이 소요되므로 이로 인한 표면의 annealing 효과때문에 생기는 것으로 보인다. 한편, Bonzel과 Ku[119]는 Pt(110)면에 존재하는 S(a)가 표면을 450 °C에서 annealing할 때 표면에서 확산하여 이동함을 발견하였다. 따라서 annealing 조건에 따른 S(a)층의 성질 변화를 관찰하는 것은 매우 흥미있는 분야로 생각된다. Fig. 35는 S로 완전히 피복된 Pt를 주어진 온도에서 각각 30 분간 가열한 후 얻은 CO 흡착능의 변화를 나타낸 것이다. 가열시간이 90초인 Fig. 34의 경우와 비교해 보면, 흡착능의 회복개시온도가 840 K로서 30 K가 더 높고 1300 K로 가열시 회복능은 0.3으로서 매우 작은 값을 가진다. 이러한 현상은 가열시간이 길어짐에 따라서 S(a)가 부분적으로 결합에너지가 낮은 상태에서 높은 상태로 표면확산에 의하여 이동하기 때문에 일어나는 것으로 보인다. 이러한 높은 결합력의 S(a)는 1500 K 이상의 온도까지 가열하여야 표면에서 탈착한다.

다음은 이러한 비교적 높은 온도에서 annealing에 의하여서 일부 S(a)가 표면에서 확산이동하는 현상이 비교적 낮은 온도에서 역방향으로도 진행하는가를 확인하기 위한 실험을 실시하였다. Fig. 35에서 1300 K의 annealing 역사를 가진 표면에서 5 L CO 노출 후 얻은 CO TDS 스펙트럼(곡선 (a))와 이러한 표면을 298 K에서 20 시간 방치한 것에서 얻은 CO TDS 스펙트럼(곡선 (b))을 비교하기 위하여 Fig. 36에 같이 나타내었다. 곡선 (a)는 480 K 근방에서 주피크를 가지는 폭이 넓은 형태를 보이는데 이는 S(a)에 의하여 방해받는 흡착점이 어떤 특

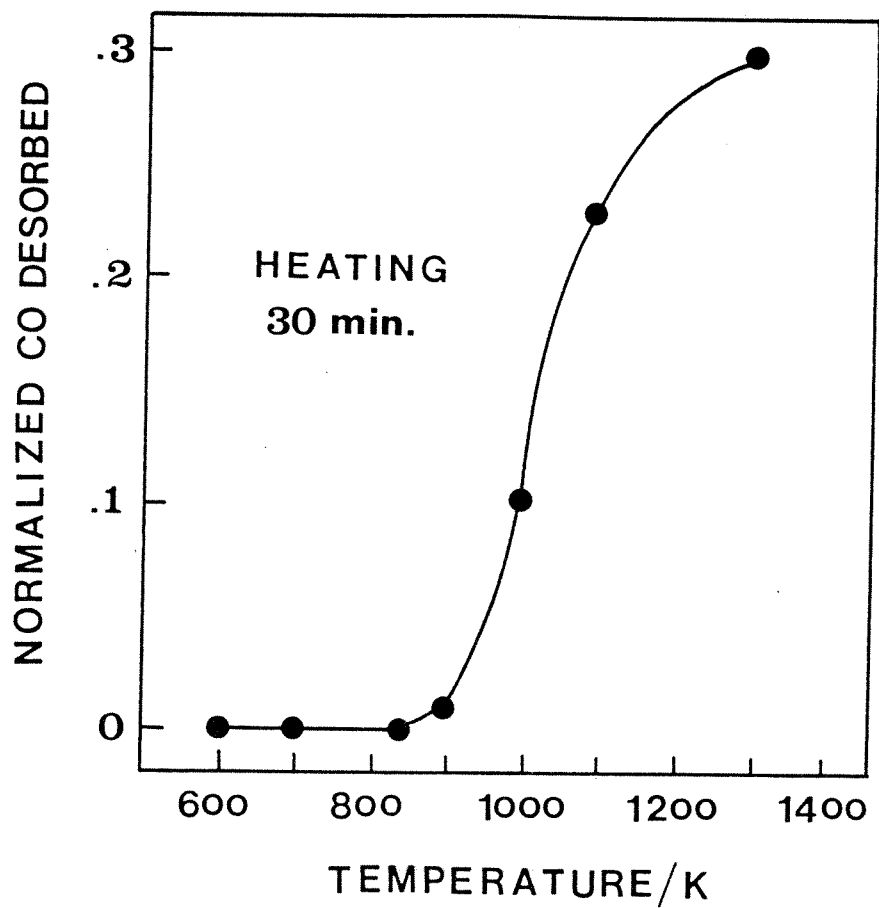


Fig. 35. The normalized area of the CO TDS spectra obtained by 5 L CO exposure at 300 K after heating fully S-poisoned Pt to the given temperature for 30 min.

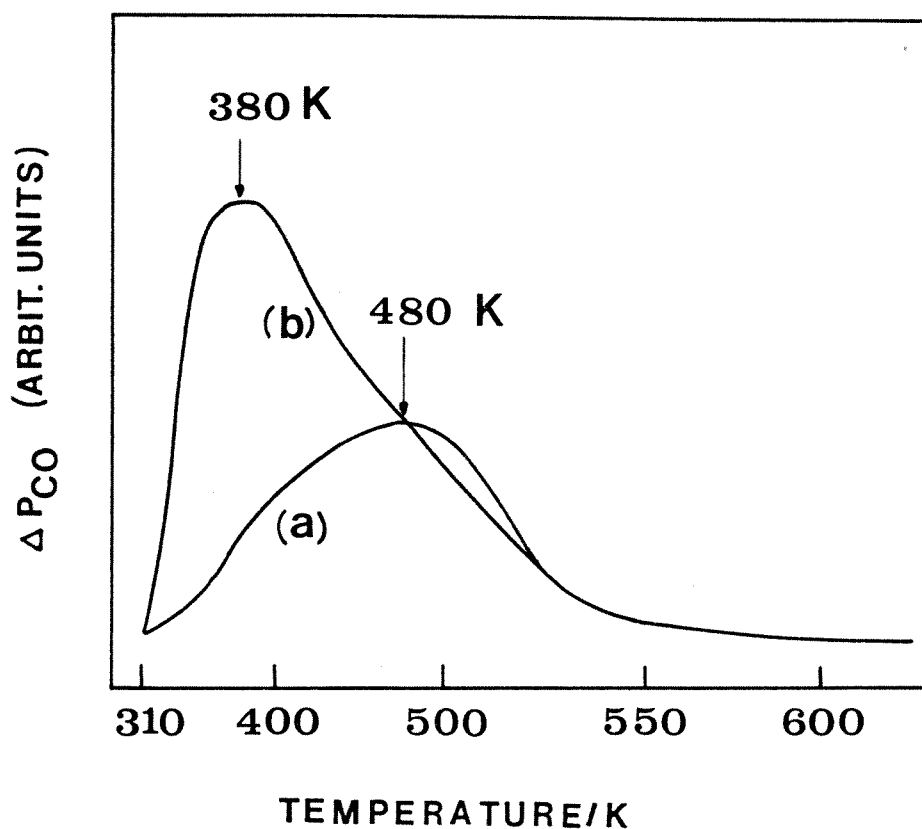


Fig. 36. CO TDS spectra after 5 L CO exposure from surfaces of two initial conditions: (a) the surface annealed by heating schedule used in Fig. 35 to 1300 K, and (b) the surface after letting (a) surface to lapse for 20 hours.

정부분이 아니라 전 범위의 표면임을 시사한다. 반면에 곡선 (b)의 경우는 380 K에서 폭이 좁은 주 피크를 가지는 것으로 보아 annealing에 의해서 전 표면으로 확산되어 있던 S(a)가 시간이 경과함에 따라 다시 군집하는 것으로 생각된다. (b)의 경우가 (a)의 경우보다 CO 탈착량이 2 배 가량 많은 것으로 보아 S(a)의 존재형태가 (b)의 경우가 (a)의 경우보다 더 밀집해 있음을 알 수 있다. 이러한 사실은 298 K에서 S(a)의 island 형성사실을 다시 한 번 간접적으로 확인시키며 비교적 높은 온도에서 annealing하면 S(a)의 island가 파괴됨을 시사해 준다. 한편, (b)의 경우 다시 한 번 1300 K에서 가열하면 표면에 있는 S(a)가 모두 제거된다. 이는 S(a)가 밀집해 있을 때가 확산되어 넓게 퍼져 있을 때보다 더 작은 결합력을 가짐을 보여준다.

Fig. 37은 완전히 S로 피복된 Pt에서 annealing 온도를 800 K로 일정하게 유지하고 annealing시간을 변화하면서 각각 1300 K에서 S(a)를 제거한 후 얻은 CO 흡착능의 변화를 나타낸 것이다. CO의 흡착능은 각각의 주어진 시간 동안 가열된 시료를 각각 1300 K의 온도에서 60초간 가열하여 S(a)의 일부를 표면에서 제거한 후 실온에서 냉각하고 각각 5 L CO를 표면위로 노출한 후 얻은 CO TDS 스펙트럼의 면적을 깨끗한 표면에서의 것과 비교하여 상대적으로 계산한다. 그림에서 보면 annealing 시간의 경과에 따라 CO 흡착능, 즉 1300 K의 가열에 의하여 제거될 수 있는 비교적 약한 결합력을 가지는 S(a)의 양이 점점 감소하고 있으며 30 분 이상의 annealing 시간에서는 CO 흡착능의 변화가 거의 일어나지 않음을 알 수 있다. Fig. 35와 Fig. 37의 결과로부터 일정온도에서 가열시간이 경과하면 낮은 결합력을 가지는 S(a)의 일부

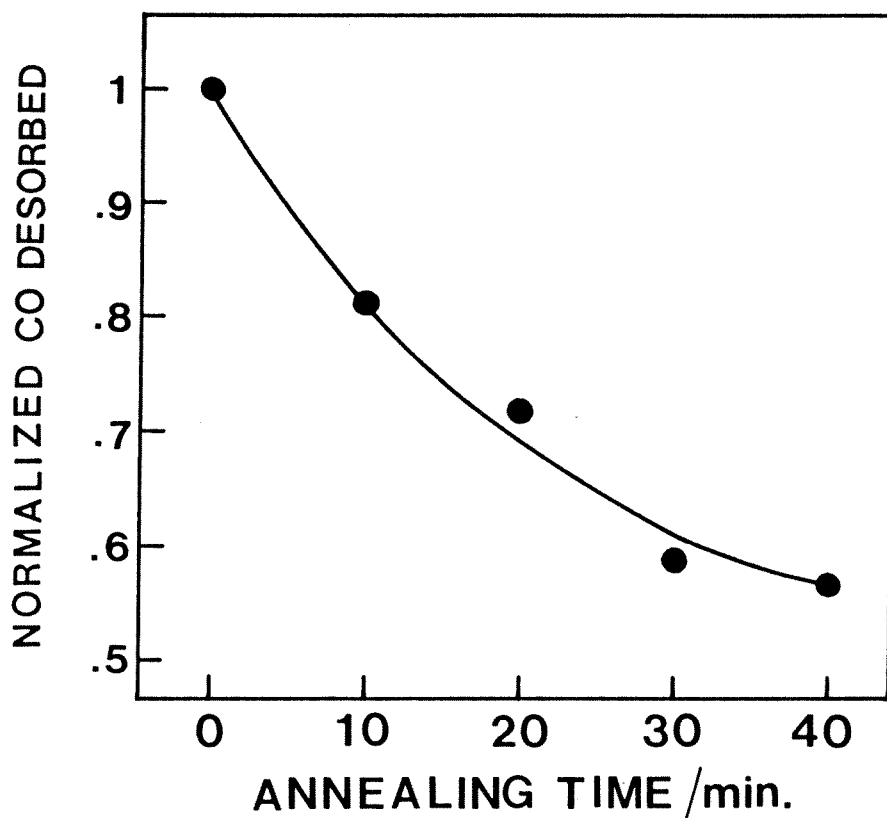


Fig. 37. The normalized areas of CO TDS spectra obtained after 5 L CO exposure as a function of annealing time of the fully poisoned sample at 800 K. Each sample annealing is followed by sample heating at 1300 K for 60 sec.

가 높은 결합력을 가지는 것으로 변하며, 이러한 S(a)의 표면이동은 완결할 때까지 진행되는 것이 아니라 중간 단계까지만 진행한 후 평형을 유지한다는 것을 유추할 수 있다.

이상에서 나타나고 있는 S(a)의 표면이동 현상은 Fig.38 에서 명확하게 살펴볼 수 있다. 3 L의 H_2S 노출에 의하여 피독된 촉매표면에서 얻은 CO TDS스펙트럼(b)과 이러한 부분적으로 피독된 촉매를 790 K에서 10분간 annealing한 후의 촉매표면에서 얻은 CO TDS 스펙트럼(c)과를 비교해 보면, 전반적으로 흡착량이 감소하고 있으며 피크는 broad한 하나의 형태를 보이는데 이는 annealing에 의하여 S(a)의 일부가 표면에서 이동하여 island 상태에서 diffuse한 상태로 변화하기 때문으로 생각된다. 한편 (c)곡선을 주는 촉매를 상온에서 일정시간 방치한 후의 표면에서 얻은 CO TDS 스펙트럼을 살펴보면, CO흡착능이 시간이 지남에 따라 점점 회복되며 특히 낮은 온도쪽의 피크가 살아나는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 annealing에 의하여 파괴되었던 S(a)의 island상태가 다시 회복됨에 기인하는 것으로 생각된다. 이러한 S(a)의 island 상태회복은 (100)면에서 보다는 (111)면에서 더 잘 나타나고 있으며 이러한 상태회복은 완전하게는 일어나지 않는다. S(a)의 흡착에너지가 매우 큼에도 불구하고 S(a)가 상온에서 쉽게 이동하는 것은 S(a)의 표면에 수직인 방향으로의 결합세기는 크지만, 수평으로의 이동을 방해하는 에너지벽은 비교적 작으며 S(a)의 상호간 수평적으로 미치는 인력이 이 에너지 벽을 넘을 만큼의 크기가 되어 일어난다는 것으로 설명할 수 있다.

본 실험의 결과와 기존문헌[107,117]의 결과를 종합하여 고찰하면

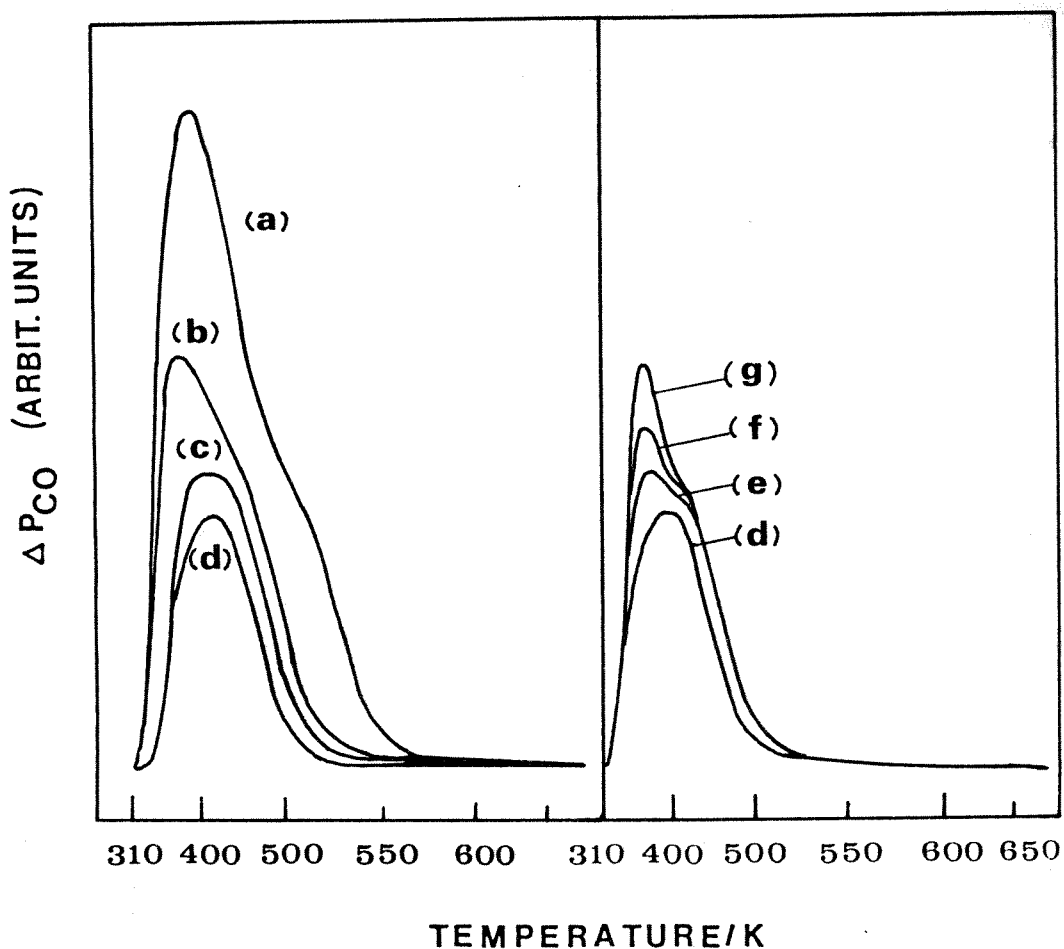


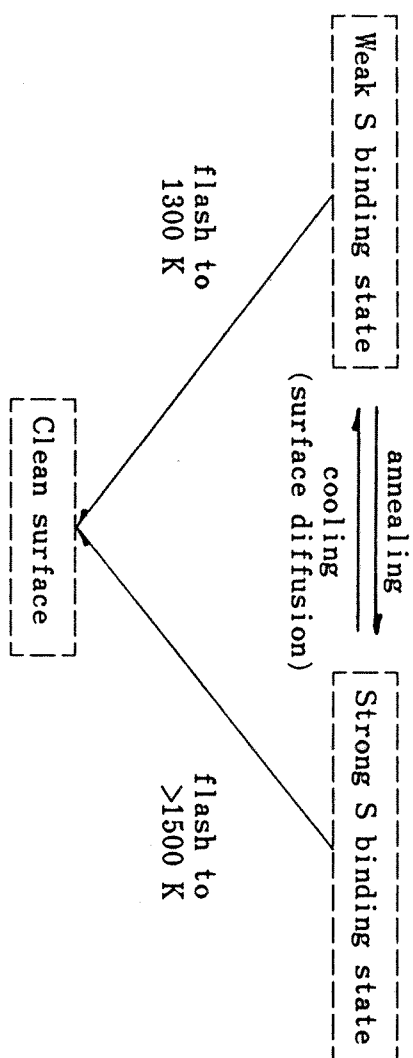
Fig. 38. CO TDS spectra after 5 L CO exposure from various surfaces : (a) the clean surface, (b) the surface poisoned by 3 L H₂S exposure, (c) the (b) surface after annealing at 730 K for 10 min, (d) the (c) surface after annealing at 790 K for 10 min. The surfaces after letting (d) surface to lapse for 5 min(e), 10 min(f), 20 and 40 min(g).

열처리에 따른 $S(a)$ 의 거동을 scheme 3의 도표로 정리할 수 있다. 상온에서 비교적 약하게 Pt와 결합하고 있는 $S(a)$ 의 일부는 비교적 높은 온도(700 K 이상)하의 annealing에 의하여 비교적 강한 결합의 $S(a)$ 로 전환하며 그 역의 전환도 일어난다. 약한 결합력의 $S(a)$ 는 전 표면에 비선택적으로 넓게 펼쳐져서 존재한다. 즉 상온에서 포화로 존재하는 $S(a)$ 가 서로의 인력으로 가까워져서 island 형태를 이루다가 표면온도가 상승하고 시간이 경과함에 따라 열에너지에 의하여 island를 형성하던 결합이 파괴되고 $S(a)$ 가 표면확산에 필요한 에너지를 얻어서 가장 안정한 상태의 흡착점을 찾아 이동하는 것으로 판단된다.

3.5.2. O_2 와의 반응에 의한 재생

단지 가열에 의하여 CO 흡착능을 조금이라도 회복하려면 S로 피독된 촉매의 경우 최소한 810 K의 온도상승이 필요하며 Fischer와 Kelemen[92]의 Pt(100)에서 CO와 NO와의 반응실험에 의하면 $S(a)$ 의 절대피복률이 0.25 이상이면 반응활성이 전혀 나타나지 않으므로 반응활성의 회복을 위하여는 최소한 1100 K의 온도상승이 필요하다. 약 800 K의 온도에서 Pt 입자나 담체의 소결현상이 일어나는 사실을 고려하면 [47] 가열만에 의한 S로 피독된 촉매의 재생은 현실성이 없다. 따라서 좀 더 낮은 온도에서 $S(a)$ 를 제거하기 위하여 O_2 와의 반응에 의한 재생방법을 모색해 보기로 한다.

3.5.2.1. O_2 의 흡탈착 현상



Scheme 3. S adlayer behavior according to thermal treatment.

Fig. 39는 깨끗한 Pt 표면에서 O_2 의 노출량을 변화시키면서 얻은 O_2 TDS 스펙트라를 나타낸 것이다. 1 L 이상의 노출에 의하여 두 개의 탈착피크가 나타나고 있으며 노출량이 증가함에 따라 α 피크온도는 900 K에서 840 K까지, β 피크온도는 1190 K에서 1130 K 까지 감소한다. 피크의 모양과 피크온도의 이동경향으로 미루어 보아 두 피크 공히 탈착차수는 2차이며 O 원자의 형태로 분해하여 흡착하고 있음을 알 수 있다. 1320 K 근방에서 나타나는 조그마한 피크는 열전쌍이나 탄탈럼선에 흡착된 O_2 가 탈착하여 생기는 것으로 보인다. 본 실험의 결과는 Ivanov 등[36]의 재결정화한 Pt에서의 결과와 잘 일치하고 있다.

3.5.2.2. O_2 의 흡착과정에 미치는 S의 영향

Fig. 40은 S(a)의 농도가 각각 다른 Pt 표면에서 각각 3 L의 O_2 를 노출한 후 얻은 O_2 TDS 스펙트라를 나타낸 것이다. 그림에서 보면 S(a)의 농도가 증가함에 따라 O_2 의 탈착량은 감소하며 α 피크온도의 위치는 840 K로 일정한 값을 가짐을 알 수 있다. 0.9 L의 매우 작은 H_2S 선노출에 의하여 O_2 의 흡착이 완전히 방해받는다. S(a)의 농도 변화에 관계없이 피크온도의 위치가 일정한 것으로 보아 O_2 의 흡착 에너지는 S(a)의 표면농도에 무관한 것을 알 수 있다. 이러한 사실은 Pt와 O(a)와의 결합력이 매우 크고 O의 전기음성도가 S보다 높으므로 S(a)에 의하여 구조적으로 활성점이 blocking당하여 O_2 의 흡착은 방해를 받지만 전자적인 영향은 크게 받지 않음으로 설명할 수 있다.

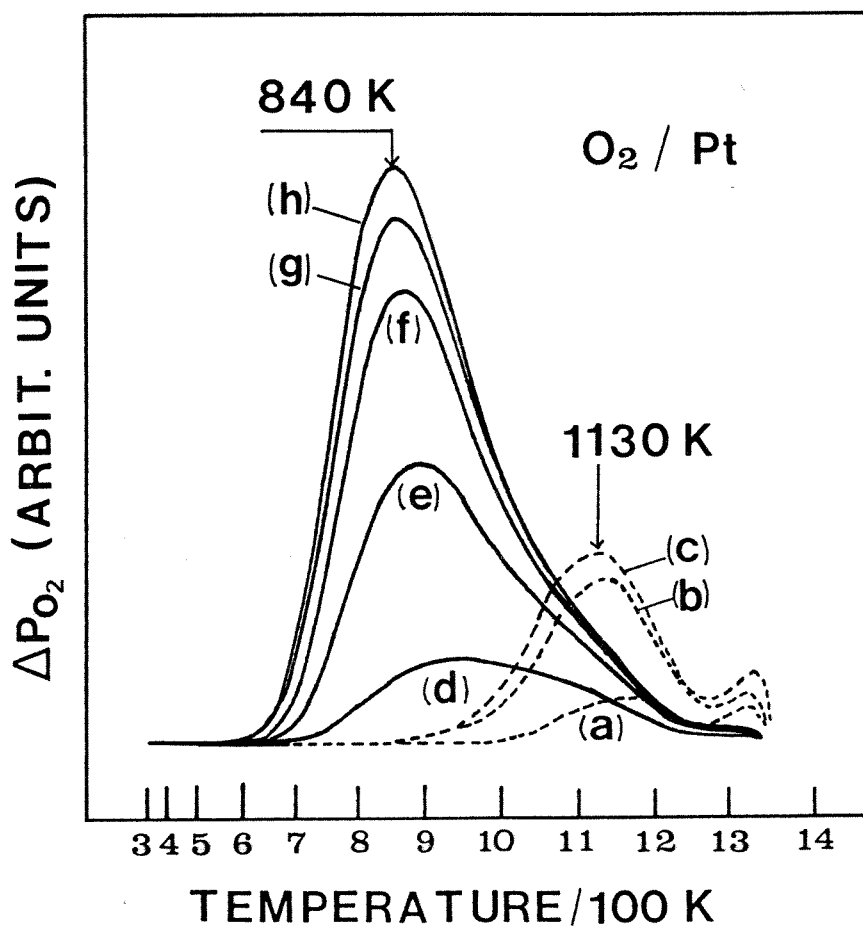


Fig. 39. O₂ desorption spectra following O₂ exposures of the clean sample to (a) 0.2 L, (b) 0.3 L, (c) 0.4 L, (d) 1 L, (e) 1.5 L, (f) 2 L, (g) 2.5 L, and (h) 3 L. For dotted curves (a), (b), (c) the scales are increased by 25 times.

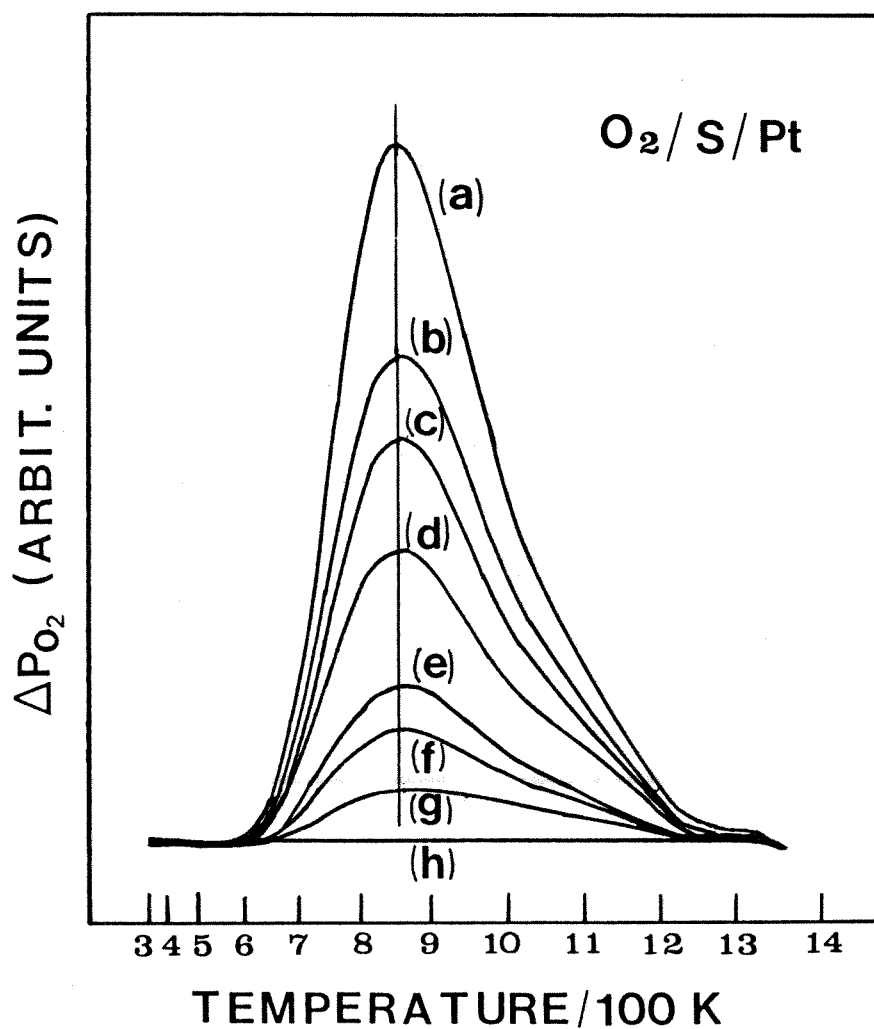


Fig. 40. 3 L O_2 desorption spectra from H_2S predosed samples :
the amount of predosed H_2S is (a) 0 L, (b) 0.05 L, (c)
0.10 L, (d) 0.14 L, (e) 0.23 L, (f) 0.27 L, (g) 0.45 L,
and (h) 0.9 L.

Engel과 Ertl[120]에 의하면 O_2 는 표면에 먼저 흡착질이 존재하는 경우 표면에 흡착하여 쉽게 island를 형성함을 알 수 있다. 본 실험에서의 CO, NO, O_2 의 흡착과정에 미치는 S의 영향에 관한 결과를 종합하면 S(a)에 의하여 영향을 받는 정도는 흡착질의 흡착에너지가 클수록 또는 흡착질과 S와의 전기음성도 차가 적을수록 적어짐을 알 수 있다.

3.5.2.3. O_2 와 흡착 S와의 반응

Fig. 41은 Pt에서 H_2S 의 선노출량을 변화하면서 각각 3 L O_2 를 노출한 후 얻은 반응생성물인 SO_2 의 TDS 스펙트라를 나타낸 것이다. 그림에서 보면 H_2S 의 선노출량이 0.1 L인 경우 세 개의 SO_2 생성피크가 나타나고 있으며, H_2S 의 선노출량이 증가함에 따라 SO_2 의 생성량은 점차 감소하여 0.4 L의 선노출시에는 SO_2 생성반응이 거의 일어나지 않는다. 630 K에서 나타나는 SO_2 의 생성피크는 560 K에서 800 K까지의 온도범위에서 일어나는 oligomer 형태의 S 탈착과 관계가 있는 것으로 생각된다. 880 K의 피크는 이 온도에서 O_2 의 탈착속도가 최대가 되며, 표면 S의 흡착구조가 $P(2 \times 2)$ LEED 형태를 나타내기 시작하는[54] 것과 연관이 있다. 한편, 1260 K에서 나타나는 완만한 피크는 1260 K 이하 온도에서 탈착과 반응으로 소모된 S(a)를 제외한 소량의 S(a)와 Pt와 산화물을 형성하며 존재하던 O(a)가 비교적 넓은 온도범위에서 반응하여서 생기는 것으로 보인다. 한편, Fig. 32에서 O_2 의 흡착은 0.9 L의 H_2S 선노출에 의하여 완전히 방해되나 SO_2 의 생성반응은 0.4 L의 H_2S 선노출에 의하여도 완전히 억제당하는 것으로 보아 SO_2 의 반응은 상당

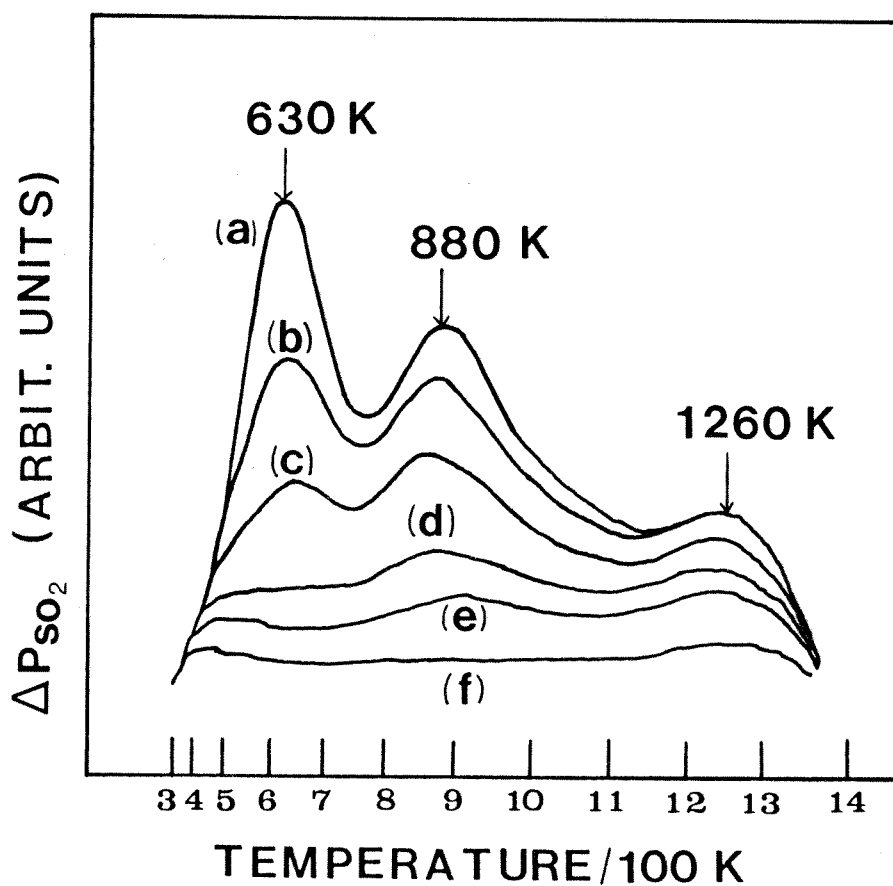


Fig. 41. SO₂ desorption spectra after 3 L O₂ exposure on the H₂S-predosed samples. The amount of predosed H₂S is (a) 0.1 L, (b) 0.14 L, (c) 0.18 L, (d) 0.23 L, (e) 0.27 L, and (f) 0.4 L.

한 site ensemblty를 요구하는 반응임을 알 수 있다.

Fig. 42는 Pt 위에서 O_2 와 H_2S 의 압력을 일정하게 유지하고 온도를 변화시키면서 얻은 정상상태 하에서의 SO_2 의 생성속도를 나타낸 그림이다. 이때 O_2 의 부분압은 1×10^{-7} Torr이고 H_2S 의 부분압은 2 또는 5×10^{-8} Torr이다. H_2S 의 부분압이 2×10^{-8} Torr인 경우에는 온도가 상승함에 따라 SO_2 의 생성속도가 1000 K까지는 서서히 증가하다가 그 이상의 온도에서는 급속하게 증가하여 1170 K의 온도에서 최대값을 가진 후 급속하게 감소하는 경향을 보인다. 온도상승에 의한 반응활성의 증가는 온도상승에 따른 S(a)의 농도 감소와 이에 따른 O(a)의 영역확대에 기인하며, 1000 K 근방에서의 급속한 SO_2 생성속도 증가는 S(a)의 표면농도가 P(2×2) LEED 형태를 나타내는 0.25 보다 낮아지기 때문이며 [54,84], 1170 K 이상의 온도에서 SO_2 의 생성속도가 급속하게 감소하는 것은 높은 온도 때문에 반응물의 표면농도가 절대적으로 작음에 기인하는 것으로 설명할 수 있다. 한편, H_2S 의 부분압이 5×10^{-8} Torr일 경우에는 SO_2 의 생성반응의 개시온도, 속도급증 개시온도, 최대속도를 주는 온도 등이 모두 앞의 경우보다 높은 온도쪽으로 이동하는데 이는 Pt 표면의 S(a) 농도가 상대적으로 높음에 기인한다. SO_2 생성반응은 반응물의 표면농도에 영향을 받는 것으로 보아 흡착상태에서 진행되는 Langmuir-Hinshelwood 반응기구를 따르는 것으로 판단된다.

Fig. 43은 정상상태 하에서 Pt의 온도를 1170 K, H_2S 의 압력을 5×10^{-8} Torr로 일정하게 유지하고 O_2 의 압력을 변화하면서 얻은 log-arithm scale의 SO_2 생성속도를 나타낸 것이다. 그림에서 보면 O_2 의

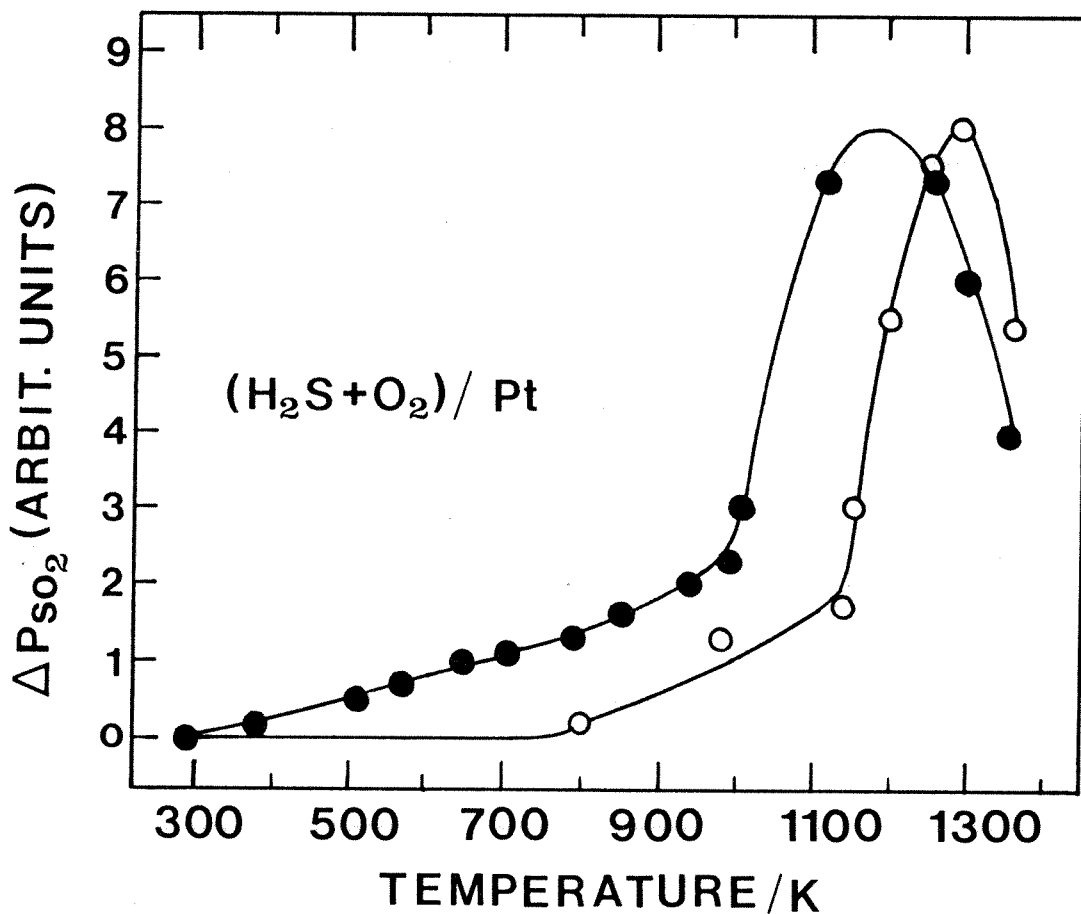


Fig. 42. Steady-state SO₂ formation rate as a function of temperature. The pressures of O₂ and H₂S are 1×10^{-7} , 2×10^{-8} (●) or 5×10^{-8} (○) torr respectively.

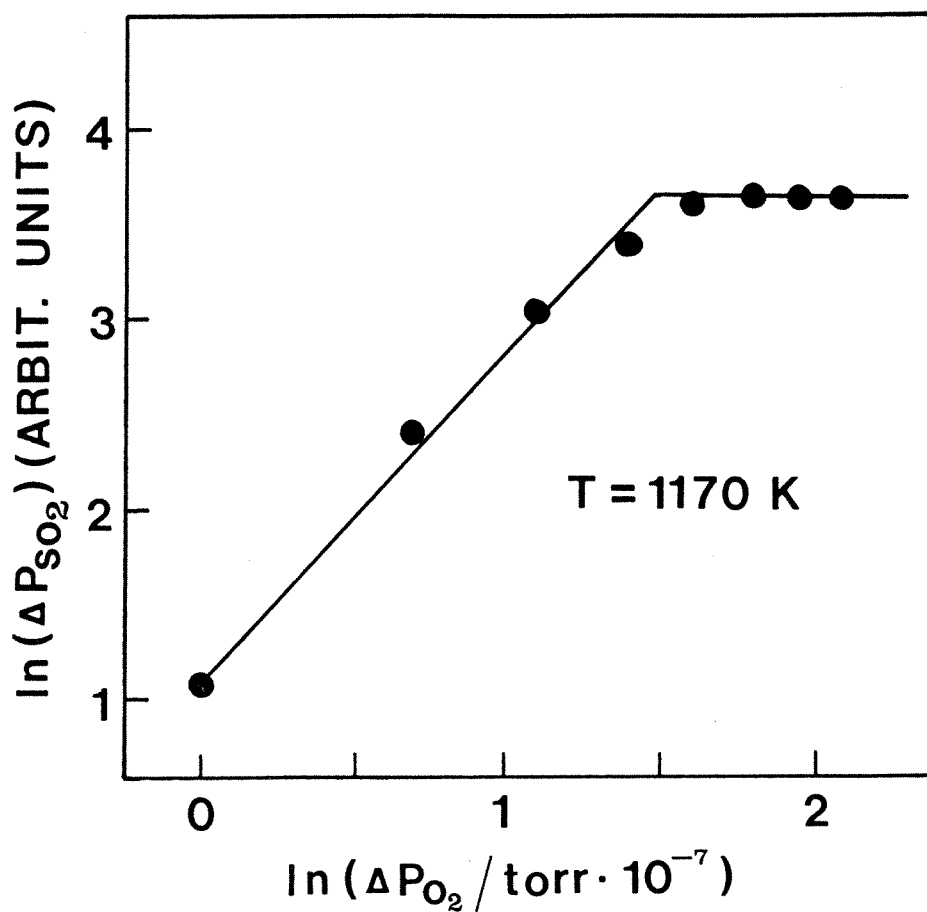
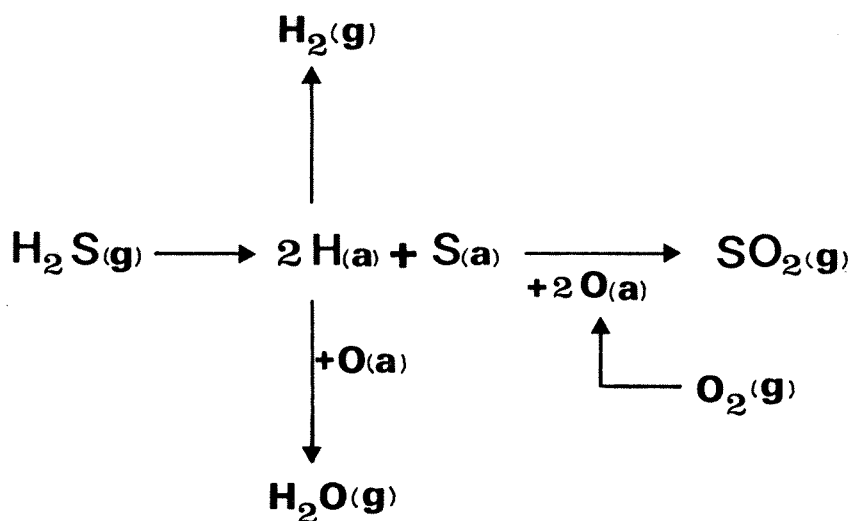


Fig. 43. Steady-state SO_2 formation rate as a function of O_2 pressure for fixed temp. = 1170 K and $P_{\text{H}_2\text{S}} = 5 \times 10^{-8}$ torr.

압력이 4.5×10^{-7} Torr에 이를 때까지는 SO_2 의 생성속도가 O_2 의 압력에 대하여 점차적으로 비례하나 그 이상의 압력에서는 0 차임을 알 수 있다. 이러한 사실로부터 1170 K의 온도에서 S(a)가 존재하는 영역은 O(a)에 의해서 침범될 수 있는 부분과 그렇지 않은 부분으로 나뉘어 있어서 후자는 O_2 의 압력을 높게 하더라도 O(a)와 반응하지 않는다. 물론 이러한 평형상태는 고온임을 고려하면 동적인 상태에서 일어난다.

이상의 O_2 의 흡탈착실험과 반응실험 결과들을 종합하여서 Pt에서 H_2S 와 O_2 와의 반응 메카니즘을 도식화하면 scheme 4와 같다. H_2S 는 Pt 위에서 분해되어 H(a)와 S(a)로 존재하며, 이중 H(a)는 재결합하여 H_2 로 탈착하거나 O(a)와 반응하여 H_2O 를 생성하고 S(a)는 O(a)와 반응하여 SO_2 를 생성한다. 이때 생성반응은 S(a) island와 O(a) island의 경계면에서 일어나는 것으로 보인다.



(g) : Gas phase
 (a) : Adsorbed phase
 S(a), O(a) : Island form

Scheme 4. The model for reaction between H₂S and O₂ on Pt.

4. 결 론

4.1. CO와 NO의 흡탈착 및 공흡착 현상

- 1) CO 포화노출 후 얻은 CO TDS 곡선상에서 400 K에서 나타나는 피크는 Pt(111)면에 기인한 것이고, 530 K에서 나타나는 피크는 Pt(100)면에 기인한 것이다.
- 2) β -NO를 주는 흡착점은 α -NO를 주는 흡착점 보다 NO의 분해반응에 대한 활성이 현저하게 높다.
- 3) 300 K에서 α -CO는 흡착을 간접적으로 방해하며, α -CO와 α -NO간에는 심한 반발력이 작용한다.
- 4) 300 K에서 β -CO는 β -NO의 흡착을 직접적으로 방해한다.
- 5) β -NO를 주는 흡착점은 CO와 반응하여 CO_2 를 생성하는 반응에 큰 활성을 보이며, CO_2 생성반응은 NO의 분해로 생긴 O(a)와 CO(a)와의 반응인 Langmuir-Hinshelwood 반응기구를 따라 일어난다.

4.2. CO와 NO와의 반응

- 1) CO와 NO의 압력이 각각 1×10^{-7} Torr로 일정할 때 CO_2 생성속도는 560 K에서 최대의 값을 가진다.
- 2) 반응온도가 560 K, NO의 압력이 1×10^{-7} Torr로 일정할 때, CO_2 생성속도는 CO의 압력에 대하여 1.35×10^{-7} Torr를 전후하여 1차에서 -0.3차의 관계를 가지고 변한다.

- 3) 반응온도가 560 K, CO의 압력이 일정할 때 NO의 압력에 따른 CO₂ 생성속도의 변화는 촉매표면에 존재하는 흡착종의 농도를 고려하여 해석하여야 한다.

4.3. CO와 NO와의 반응에 대한 S의 피독현상

- 1) 800 K 이하의 온도에서 탈착하는 S는 반응 활성에는 큰 영향을 미치지 못하며, 800 K 이상에서 탈착하는 S는 원자상태의 것으로 반응활성에 직접적인 영향을 미친다.
- 2) S(a)는 표면에서 island를 형성하려는 경향을 가진다.
- 3) CO와 NO의 흡착에 미치는 S(a)의 전자적인 영향은 long-ranged한 경향을 띤다.
- 4) CO와 NO와의 반응은 S(a)에 의하여 선택적으로 피독된다.

4.4. S로 피독된 Pt의 재생

- 1) S로 완전히 피독된 Pt를 810 K의 온도로 가열하면 CO흡착능이 회복되기 시작하며 약 1300 K로 가열하면 깨끗한 표면에서의 흡착능을 완전히 회복한다.
- 2) S(a)의 일부는 일정온도 하에서 annealing하면 약한 결합력을 가지는 상태에서 강한 결합력의 것으로 전환하며, 그 역의 과정도 일어난다.

3) H_2S 와 O_2 와의 SO_2 생성반응은 S(a) 와 O(a) 의 결합에 의하여 진행되며, 반응은 두 흡착 islands의 경계선에서 일어나는 것으로 보인다.

4.5. 연구결과와 적용범위

- 1) 피독저항성 촉매의 설계에 기초적인 지식 제공
- 2) 촉매재생 방법 구상에 idea 제공

5. 참 고 문 헌

- (1) H. C. Perkins, "Air Pollution", McGraw-Hill kogakusha Ltd., Tokyo, chap.1, 1974.
- (2) A. Crucq and A. Frennet(ed.), "Catalysis and Automotive Pollution Control," Elsevier Sci. Pub. Comp. Inc., New York, p97, 1987.
- (3) C. H. Bartholomew, Chem. Eng., Novem. 12, 96(1984).
- (4) J. L. Gland, R. J. Madix, R. W. McCabe, and C. DeMaggic, Surface Sci., 143, 46(1984).
- (5) E. L. Hardegree, P. Ho, and J. M. White, Surface Sci., 165, 488(1986).
- (6) M. Trenary, K. J. Uram, and J. T. Yates, Jr., Surface Sci., 157, 512(1985).
- (7) R. Hughes, "Deactivation of Catalysts", Academic Press Inc., London, chap.5, 1986.
- (8) W. Keim(ed.), "Catalysis in C₁ Chemistry", D. Reidel Pub. Comp., Dordrecht, p59, 1983.
- (9) R. B. Anderson, F. S. Karn, and J. F. Schultz, J. Catal., 4, 56(1965).
- (10) C. H. Bartholomew and A. H. Uken, Applied Catal., 4, 19(1982).
- (11) C. R. Apesteguia and J. Barbier, J. Catal., 78, 352(1982).
- (12) B. Delmon and G. F. Froment(ed.), "Catalyst Deactivation",

Elsevier Sci. Pub. Comp., Amsterdam , p201, 1980.

- (13) B. Imelik et al.(ed.), "Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis", Elsevier Sci. Pub. Comp., Amsterdam, p355, 1982.
- (14) R. J. Madon and H. Shaw, Catal. Rev. -Sci. Eng., 15(1), 69(1977).
- (15) V. K. Shum, J. B. Butt, and W. M. H. Sachtler, J. Catal., 99, 126(1986).
- (16) L. L. Hegedus, J. C. Summers, and J. C. Schlatter, and K. Baron, J. Catal., 56, 321(1979).
- (17) N. A. Fishel, R. K. Lee, and F. C. Wilhelm, Environ, Sci. -Tech., 8(3), 260(1974).
- (18) M. -V. Mathieu and M. Primet, Applied Catal., 9, 361(1984).
- (19) H. P. Bonzel and R. Ku, J. Chem. Phys., 59(4), 1641(1973).
- (20) C. H. Bartholomew, R. B. Pannell, and R. W. Fowler, J. Catal., 79, 34(1983).
- (21) G. A. Somorjai, "Chemistry in Two Dimensions : Surfaces", Cornell Univ. Press, New York, Chap.1, 1981.
- (22) G. Ertl, M. Neumann, and K. M. Streit, Surface Sci., 64, 393(1977).
- (23) A. E. Morgan and G. A. Somorjai, Surface Sci., 12, 405(1968).
- (24) R. A. Shigeish and D. A. King, Surface Sci., 58, 379(1976).
- (25) H. P. Bonzel and T. E. Fisher, Surface Sci., 51, 213(1975).

- (26) R. W. McGabe and L. D. Schmidt, Surface Sci., 66, 101(1977).
- (27) D. M. Collins, J. B. Lee, and W. E. Spicer, Surface Sci., 55, 389(1976).
- (28) F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 3rd ed., John Wiley & Sons Inc., New York, 1972.
- (29) B. E. Nieuwenhuys, Surface Sci., 126, 307(1983).
- (30) J. L. Gland, Surface Sci., 71, 327(1978).
- (31) G. Pirug, H. P. Bonzel, H. Hopster, and H. Ibach, J. Chem. Phys., 71, 593(1979).
- (32) H. Ibach and S. Lehwald, Surface Sci., 76, 1(1978).
- (33) R. J. Gorte and J. L. Gland, Surface Sci., 102, 348(1981).
- (34) D. S. Dunn, M. W. Severson, W. G. Golden, and J. Overend, J. Catal., 65, 271(1980).
- (35) D. A. King and D. P. Woodruff(ed.), "The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis", Vol.4, Chap.9, Elsevier Sci. Pub. Comp., Amsterdam, 1982.
- (36) V. P. Ivanov, V. I. Savchenko, G. K. Boreskov, and K. C. Taylor, Kinetics and Catalysis, 69, 163(1978).
- (37) M. J. Mummey and L. D. Schmidt, Surface Sci., 109, 29(1981).
- (38) R. J. Gorte and L. D. Schmidt, Surface Sci., 111, 260(1981).
- (39) R. M. Lambert and C. M. Comrie, Surface Sci., 46, 61(1974).
- (40) W. F. Banholzer and R. I. Masel, Surface Sci., 137, 339(1984).
- (41) W. F. Banholzer, R. E. Parise, and R. I. Masel, Surface Sci.,

- 155, 653(1985).
- (42) D. 'Lorimer and A. T. Bell, J. Catal., 59, 223(1979).
- (43) S. B. Schwartz and L. D. Schmidt, Surface Sci., 206, 169(1988).
- (44) M. W. Lesley and L. D. Schmidt, Surface Sci., 155, 215(1985).
- (45) T. W. Root, L. D. Schmidt, and G. B. Fisher, Surface Sci.,
150, 173(1985).
- (46) H. -G. Lintz and T. Weisker, Applied Surface Sci., 24,
251(1985).
- (47) J. Oudar and H. Wise(ed.), "Deactivation and Poisoning of
Catalysts", Marcel Dekker Inc., New York, Chap.1, 1985.
- (48) G. Ertl and J. Kuppers, "Low Energy Electrons and Surface
Chemistry", Springer-Verlag, Berlin, 1974.
- (49) J. Billy and M. Abbon, Surface Sci., 146, L525(1984).
- (50) K. Hayek et al., Surface Sci., 152/153, 419(1985).
- (51) G. E. Gdowski and R. J. Madix, Surface Sci., 115, 524(1982).
- (52) H. P. Bonzel and R. Ku, J. Chem. Phys., 58(10), 4617(1973).
- (53) C. M. Pracier, Y. Berthier, and J. Oudar, Surface Sci.,
130, 229(1983).
- (54) W. Heegeman, K. H. Meister, E. Bechtold, and K. Hayek,
Surface Sci., 49, 161(1975).
- (55) V. Maurice, J. J. Legendre, and M. Huber, Surface Sci.,
129, 301(1983).
- (56) E. B. Maxted, Adv. Catal., 3, 129(1951).

- (57) C. H. Bartholomew, J. R. Katzer, and P. K. Agrawal, Adv. Catal., 31, 139(1982).
- (58) J. Benard, Catal. Rev. -Sci. Eng., 3, 93(1969).
- (59) J. Oudar, Catal. Rev. -Sci. Eng., 22, 171(1980).
- (60) L. L. Hegedus and R. W. McCabe, Catal. Rev. -Sci. Eng., 23, 377(1981).
- (61) T. A. Carlson, "Photoelectron and Auger Spectroscopy", Plenum Press, New York, 1975.
- (62) Lawrence E. Davis et al.(eds.), "Handbook of Auger Electron Spectroscopy", 2nd ed., Perkin Elmer Corp., Eden Prairie, 1978.
- (63) R. Gomer(ed.), "Interactions on Metal Surfaces", Springer-Verlag, Berlin, Chap.4, 1975.
- (64) J. L. Falconer and J. A. Schwarz, Catal. Rev. -Sci. Eng., 25(2), 141(1980).
- (65) F. C. Tompkins, "Chemisorption of Gases on Metals", Academic Press, London, Chap.5, 1978.
- (66) H. -I. Lee, G. Praline, and J. M. White, Surface Sci., 91, 581(1980).
- (67) Y. Nishiyama and H. Wise, J. Catal., 32, 50(1974).
- (68) P. J. Kisliuk, J. Phys. Chem. Solids, 3, 95(1957).
- (69) P. J. Kisliuk, J. Phys. Chem. Solids, 5, 78(1958).
- (70) C. T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, and J. Segner, Surface Sci., 107, 207(1981).

- (71) R. A. Shigeishi and D. A. King, Surface Sci., 58, 379(1976).
- (72) A. Crossley and D. A. King, Surface Sci., 95, 131(1980).
- (73) P. A. Redhead, Vacuum, 12, 203(1962).
- (74) J. L. Gland and E. B. Kollin, Surface Sci., 151, 260(1985).
- (75) J. E. Crowell, E. L. Garfunkel, and G. A. Somorjai, Surface Sci., 121, 303(1982).
- (76) N. A. Avery, J. Chem. Phys., 74, 4202(1981).
- (77) A. M. Baro and H. Ibach, J. Chem. Phys., 71, 4812(1979).
- (78) M. A. Barteau, E. I. Ko, and R. J. Madix, Surface Sci., 102, 99(1981).
- (79) B. E. Hayden, K. Kretzschmar, and A. M. Bradshaw, Surface Sci., 129, 394(1985).
- (80) U. Schwalke, H. Niehus, and G. Cosma, Surface Sci., 137, 23(1984).
- (81) C. T. Campbell, G. Ertl, and J. Segner, Surface Sci., 115, 309(1982).
- (82) K. Schwaha and E. Bechtold, Surface Sci., 66, 383(1977).
- (83) M. A. Barteau, E. I. Ko, and R. J. Madix, Surface Sci., 104, 161(1981).
- (84) P. R. Norton, Surface Sci., 44, 624(1974).
- (85) C. M. Comrie, W. H. Weinberg, and R. M. Lambert, Surface Sci., 57, 619(1976).
- (86) B. E. Hayden, Surface Sci., 131, 419(1983).

- (87) Y. O. Park, R. I. Masel, and K. Stolt, *Surface Sci.*, 131, L385(1983).
- (88) Y. O. Park, W. F. Banholzer and R. I. Masel, *Surface Sci.*, 155, 341(1985).
- (89) E. Umbach, S. Kulkarni, P. Feuler, and D. Menzel, *Surface Sci.*, 88, 65(1979).
- (90) W. F. Banholzer and R. I. Masel, *J. Catal.*, 85, 127(1984).
- (91) W. C. Hecker and A. T. Bell, *J. Catal.*, 84, 200(1983).
- (92) T. E. Fischer and S. R. Kelemen, *J. Catal.*, 53, 24(1978).
- (93) M. Shelef, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, 11, 1(1975).
- (94) L. H. Dubois, P. K. Hansma, and G. A. Somorjai, *J. Catal.*, 65, 318(1980).
- (95) W. Adlhoch and H. -G. Lintz, *Surface Sci.*, 78, 69(1978).
- (96) C. T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, and J. Segner, *J. Chem. Phys.*, 73(11), 5862(1980).
- (97) P. A. Zhdan, G. K. Boreskov, W. E. Egelhoff, and W. H. Weinberg, *Surface Sci.*, 61, 377(1976).
- (98) R. J. Behm, P. A. Thiel, P. R. Norton, and P. E. Bindner, *Surface Sci.*, 147, 143(1984).
- (99) A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", 2nd ed., Interscience Pub., New York, p570, 1967.
- (100) M. Boudart and G. Djega-Mariadassou, "Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions", Princeton Univ. Press, Princeton,

Chap.5, 1981.

- (101) R. J. Madix, M. Thornburg, and S. -B. Lee, Surface Sci., 133, L447(1983).
- (102) J. L. Gland, R. J. Madix, R. W. McCabe, and C. DeMaggio, Surface Sci., 143, 46(1984).
- (103) M. Trenary, K. J. Uram, and J. T. Yates, Jr., Surface Sci., 157, 512(1985).
- (104) T. L. Einstein and J. R. Schrieffer, Phys. Rev., B7, 3629(1973).
- (105) D. W. Goodman and M. Kiskinova, Surface Sci., 108, 64(1981).
- (106) D. W. Goodman and M. Kiskinova, Surface Sci., 105, L265(1981).
- (107) G. Nickless(ed.), "Inorganic Sulphur Chemistry", Elsevier Pub. Comp., Amsterdam, p247, 1968.
- (108) Y. Berthier, Y. Perdereau, and J. Oudar, Surface Sci., 36, 225(1973).
- (109) A. Q. Contractor and H. Lal, J. Electroanal. Chem., 96, 175(1979).
- (110) R. Jayaram, A. Q. Contractor, and H. Lal, J. Electroanal. Chem., 87, 225(1978).
- (111) P. A. Thiel, R. J. Behm, P. R. Norton, and G. Ertl, Surface Sci., 121, 553(1982).
- (112) R. J. Behm, P. A. Thiel, P. R. Norton, and G. Ertl, J. Chem. Phys., 78, 7437(1983).

- (113) P. A. Thiel, R. J. Behm, P. R. Norton, and G. Ertl, J. Chem. Phys., 78, 7448(1983).
- (114) H. Steininger, S. Lehwald, and H. Ibach, Surface Sci., 123, 264(1982).
- (115) T. T. A. Nguyen and R. C. Cinti, Surface Sci., 68, 566(1977).
- (116) M. Abon et al., "Metal-Supported and Metal-Additive Effects in Catalysis(ed. Imelik et al.)", Elsevier Sci. Pub. Comp., Amsterdam, p269, 1982.
- (117) P. S. Uy, J. Bardolle, and M. Bujor, Surface Sci., 134, 713 (1983).
- (118) P. Ho, E. L. Hardegree, and J. M. White, Surface Sci., 165, 507(1986).
- (119) H. P. Bonzel and R. Ku, J. Chem. Phys., 59, 1641(1973).
- (120) D. A. King and D. P. Woodruff(ed.), "The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis", Vol.4, Chap.3, Elsevier Sci. Pub. Comp., Amsterdam, 1982.

약어 및 사용기호

AES : Auger-Electron Spectroscopy

BAG : Bayard-Alpert type Gauge

EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy

fcc : face-centered cubic

IR : Infrared Spectroscopy

LEED : Low Energy Electron Diffraction

LH : Langmuir-Hinshelwood

MEM : Mirror Electron Microscopy

QMS : Quadrupole Mass Spectroscopy

UHV : Ultra-High Vacuum

UPS : Ultra-violet Photoelectron Spectroscopy

XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy

El : site affected by a long-ranged electronic effect

Es : site affected by a short-ranged electron effect

θ_{∞} : equilibrium coverage

θ° : the fraction of empty surface