

백금표면에서 흡착과정에 미치는 물의 영향

(I. 수소흡착과정에 미치는 일산화탄소와 물의 영향)

박윤석 · 이호인

서울대학교 공과대학 공업화학과

(1984년 9월 1일 접수, 1984년 12월 3일 채택)

Water-Induced Effects on the Adsorption on Polycrystalline Platinum

(I. The effects of carbon monoxide and water
on the adsorption of hydrogen)

Youn Seok Park and Ho-In Lee

Department of Chemical Technology, College of Engineering,

Seoul National University, Seoul 151, Korea

(Received 1 September 1984; accepted 3 December 1984)

요약

백금 촉매표면에서 수소의 흡탈착에 미치는 물의 영향에 관한 연구가 극초진공하에서 열탈착의 분석 기술에 의하여 수행되었다. 310 K에서 백금표면에 선흡착된 일산화탄소는 수소가 흡착하는 것을 강하게 방해하여 일산화탄소의 피복률이 증가할수록 수소의 흡착량은 현저하게 감소하며, 20 L 이상의 일산화탄소에 노출시킨 백금표면에서는 수소의 흡착이 불가능해진다. 포화흡착된 수소는 1×10^{-4} Torr의 일산화탄소를 310 K에서 30초 동안 노출시킴에 의해서 완전히 일산화탄소와 치환된다. 310 K에서 물은 수소의 흡탈착에 직접적인 영향을 미치지는 못하나, 계내에 도입된 물과 백금표면에 존재하는 일산화탄소나 일산화탄소의 분해흡착에 의한 탄소원자와의 수성가스 생성반응에 의하여 수소탈착곡선상에 두 개의 새로운 피크(590, 790 K)가 생겨나게 한다.

Abstract—The effects of carbon monoxide and water on the adsorption and desorption of hydrogen on the surface of polycrystalline platinum foil have been studied using the technique of thermal desorption spectroscopy (TDS) under ultrahigh vacuum (UHV) conditions. The carbon monoxide preadsorbed on the surface of platinum at 310 K strongly prevents hydrogen from adsorbing on the platinum. As the coverage of carbon monoxide increases, the amount of hydrogen adsorption decreases. After the platinum surface is predosed with more than 20 L of carbon monoxide, the hydrogen adsorption is entirely blocked. Water gives no direct effects on the adsorption and desorption of hydrogen at 310 K. However, existence of water makes two new peaks (590, 790 K) appear on the hydrogen desorption spectrum. This is believed to be due to water-gas shift reaction between water in the system and carbon monoxide or carbon species deposited on the catalyst surface.

1. 서 론

최근 세계적으로 많은 관심을 모으고 있는 것 중 한 분야는 석유파동이후에 심각해진 대체에너지개발에 관한 문제이다. 따라서 이 방면으로의 연구가 끊임없이 계속되어 있으며[1], 현재에도 연구가 활발히 진행되고 있다. 주된 연구방향은 Fischer-Tropsch반응에 의하여 CO를 수소화반응시켜 CH₄로 전환시키는 쪽으로 지향하고 있다[2]. 산업적인 규모로 과학지식을 적용하기 위해서는 먼저 실험실에서 확실한 기초과학적인 정보가 얻어져야 하는데, 이러한 목적으로 많은 연구가 수행되고 있으며 특히 국초전공하에서 최신분석기기들을 이용한 연구가 중요한 위치를 차지하고 있다[3].

본 실험에서는 Fischer-Tropsch반응의 두 반응물인 H₂와 CO를 사용하여 백금표면위에서 H₂의 흡착착에 CO와 H₂O가 어떠한 영향을 미치는가에 대하여 연구하였다.

H₂는 전이금속표면에 분해흡착하며 흡착에너지 는 50~90 kcal mole⁻¹의 영역에 놓여있다. 흡착열은 피복율에 큰 영향을 받으며 포화점근처에서는 급격한 감소를 보인다. 피복율이 증가함에 따라 흡착 에너지가 감소하는 것은 흡착된 H원자사이의 상호 작용에 의해 생겨나는 반발력에 기인한다[4]. H₂의 흡착상태에 대한 규명은 현재까지도 확실히 이루 어지지 않았지만, 일반적으로 H₂는 적어도 두 종의 흡착상태를 가지는 것으로 알려져 있다. 강한 결합을 하는 H₂는 원자상태로 흡착하며, 약한 결합을 하는 H₂의 흡착상태는 원자상태인지 분자상태인지 가 확실히 알려져 있지 않다[5]. 초기 부착계수는 표면의 구조에 매우 민감하며, 일반적으로는 표면이 원자단위로 거칠게 될수록 증가하게 된다[6]. Peng과 Dawson의 열탁착실험결과에 따르면[7], 120 K에서 H₂로 백금표면을 포화흡착시켰을 때의 열탁착스펙트럼상에는 네 개의 서로 다른 피크가 존재하며, 이들의 피크온도는 각각 165, 220, 280, 350 K를 나타냄을 알 수 있다. H₂를 흡착시킨 표면을 CO에 노출시켜 CO로 H₂를 치환할 때, H₂ 열탁착스펙트럼의 피크온도가 낮은 쪽으로 이동하는데 그 이유는 다음과 같다[8]. (1) CO흡착에 의한 촉매표면의 전자밀도 변화, (2) CO흡착에 의한 수

소총의 극성화세기의 감소, (3) 흡착된 수소원자와 CO분자사이의 반발력에 따른 van der Waals 힘의 감소 등이다.

본 실험에서는 먼저 H₂의 흡착착에 미치는 CO의 영향을 알아본 후, CO로 H₂를 완전히 치환한 후의 H₂흡착착에 미치는 CO와 H₂O의 영향에 관하여 연구를 수행하였다.

2. 실 험

2-1. 실험장치

본 실험에 사용된 장치의 구조와 각 부분의 명칭이 Fig. 1에 나타나 있다. 주반응기는 bake-out이 가능하고, 304 stainless steel로 제작한 부품들을 사용하여 열탁착(thermal desorption spectroscopy) 실험에 적합하도록 조립하였다. 이 장치에는 계내의 전체압력을 측정하기 위한 BAG(Bayard-Alpert type ionization gauge)와 각각의 부분압력을 측정하

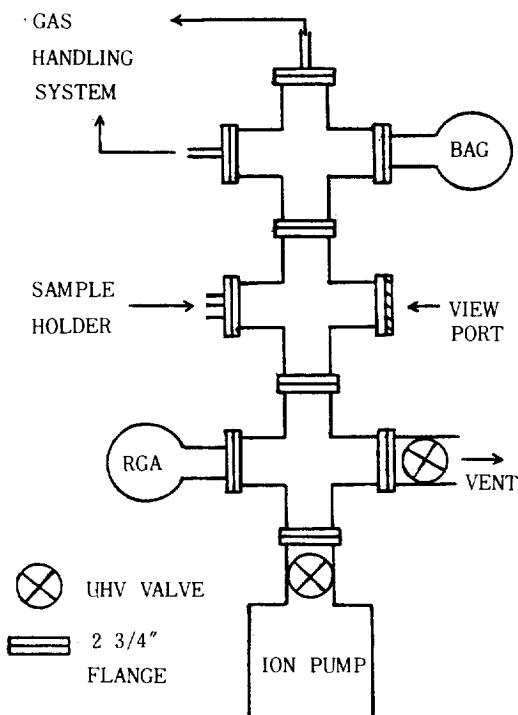


Fig. 1. The schematic diagram of the ultrahigh vacuum system used in the TDS studies.

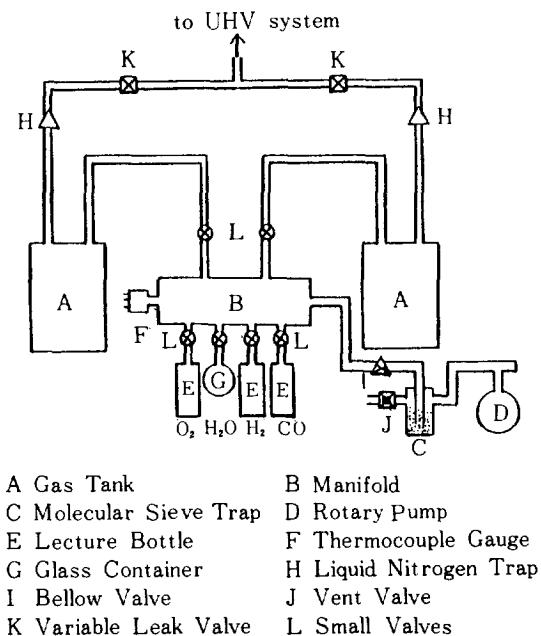


Fig. 2. The schematic diagram of the gas handling system.

기 위한 잔존기체분석기인 QMS (quadrupole mass spectrometer: Anelva사, AGA-100)를 연결, 설치하였다. 계내의 기체들을 배기시키기 위해서는 Anelva사에서 제작한 110 l/sec의 배기속도를 가지는 UHV triode 이온펌프를 사용하였고, 주반응기와 이온펌프의 bake-out을 하기 위해서는 Varian사에서 제작한 M₄유화산펌프를 사용하였다. 실험장치를 조립한 후, 주반응기는 250 °C에서 5일간, 이온펌프의 봄체는 180 °C에서 10시간 동안 bake-out 시켰고 back-out시 계내의 압력은 약 5×10^{-6} Torr로 유지되었다. 계내의 압력이 1.2×10^{-6} Torr일 때의 QMS 스펙트럼상에 N⁺, O₂⁺, Ar⁺의 피크가 없는 것으로 보아 계내에 새는 곳이 없음을 알 수 있었다.

Fig. 2는 기체유입장치를 나타낸 것인데, 기체유입장치는 stainless steel manifold와 두 개의 가스탱크, 진공용 밸브, 고압용 밸브, variable leak 밸브, 그리고 직경 1/4인치의 구리관으로 구성되어 있음을 알 수 있다. Manifold 옆면에 부착된 thermocouple gauge는 manifold 안의 압력을 측정한다. Manifold의 내부를 배기시키기 위해서는 회전식펌프를 사용하였으며, 펌프오일과 H₂O증기가 mani-

fold 안으로 역류하는 것을 방지하기 위하여 회전식펌프와 manifold 사이에 molecular sieve (Union Carbide사, 4A) trap을 설치하였다. Manifold와 연결된 두 개의 기체탱크는 두 종의 기체를 동시에 저장할 수 있으며, 각각 variable leak 밸브를 통하여 기체를 극초진공계내로 유입시킨다. H₂O를 제외한 기체들은 액체질소 trap을 경유하여 유입되었으며, 기체유입 장치의 모든 부분은 150 °C 까지 bake-out이 가능하였다.

2 - 2. 백금시료 및 사용된 기체

백금시료는 Materials Research Corporation의 99.99%의 순도를 가지는 0.9 cm × 0.5 cm × 0.0025 cm의 백금박판을 사용하였다. 시료는 spot welding된 두 쌍의 tantalum 선(직경 0.025 cm)에 의하여 stainless steel feedthru에 연결하였으며, tantalum 선의 길이를 최대로 짧게하여 tantalum 선에 의한 영향을 극소화시켰다. Spot welding에 사용한 기계는 자체에서 제작하였으며, 백금시료는 다음과 같은 방법으로 세척하였다. (1) 1300 K에서 시료를 5시간 동안 가열, (2) 1100 K에서 1×10^{-6} Torr O₂ 존재하에서 1시간 동안 가열(산화), (3) 1100 K에서 1×10^{-6} Torr H₂ 존재하에서 1시간 동안 가열(환원), (4) 1×10^{-6} Torr O₂ 존재하에 1300 K 까지 가열한 후 냉각하는 순환과정을 5회 반복, (5) 마지막 단계로써 시료를 2.0×10^{-6} Torr의 진공하에서 1300 K로 3시간 동안 annealing하였다. 시료에 포함되어 있는 주된 불순물은 O, C, S이며 C와 S는 위의 (2), (4) 과정에서, O는 (3), (5) 과정에서 대부분이 제거되었다. 일련의 실험을 위하여 실험전에 1300 K까지 시료를 flash시켜 세척하였으며, 가끔 O₂와 H₂ 처리 및 가열-냉각의 순환과정을 반복하였다. 깨끗한 시료의 여부는 불순물의 존재에 민감한 CO의 탈착곡선을 기준의 문현결과와 비교함으로써 확인하였다[9].

본 실험에서 사용한 흡착질은 H₂, CO, O₂와 H₂O이다. CO, H₂, O₂는 각각 소형 실린더에 충진 기압 100 kg/cm²로 충진되어 있으며, H₂O는 파이렉스 유리용기에 저장되어 있다. H₂O를 제외한 기체들은 모두 일본산소주식회사의 제품이며 순도는 99.9999% (H₂), 99.9% (CO), 99.99% (O₂)로 나

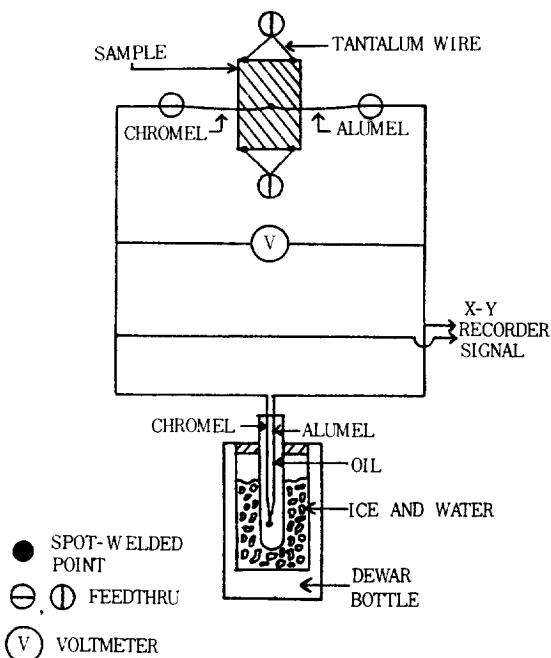


Fig. 3. The schematic diagram of the sample temperature measurement circuit.

타나 있다. 기체들은 액체질소 trap으로 한 번 더 정제한 후 더 이상의 정제없이 사용하였다. H_2O 는 3차 중류한 후, 녹아 있는 불순물 기체들을 액체질소에 의한 냉각 - 가열 10회 반복의 degassing 법으로 회전식펌프를 이용하여 제거한 후 사용하였다. 모든 흡착질은 약 100 Torr의 압력을 가지는 기체탱크로부터 variable leak 밸브를 통하여 극초진공계내로 유입되었으며, 불순물의 축적을 방지하기 위해서 기체탱크는 매일매일 새롭게 채워졌다. 기체유입장치 내부는 항상 5×10^{-3} Torr의 진공으로 유지시켜 불순물기체가 축적되지 못하도록 하였다.

2 - 3. 측정방법

시료의 온도는 시료뒷면에 spot welding된 0.0127 cm의 직경을 가지는 크로멜-알루엘 열전쌍을 이용하여 측정하였다. 열전쌍의 선은 Omega Engineering사로부터 구입하였으며, 적용 온도범위는 $-270 \sim +1370^\circ\text{C}$ 이다. 시료는 저전압 고전류의 교류전원을 사용하여 가열되었으며, 전기저항이 가열에 있어서 주된 역할을 하였다. 시료의 온도분포는 1000 ~ 1500 K 온도구간에서 광학온도계로 확인되었으며, 균일성은 $\pm 10^\circ\text{C}$ 이었다. 열전쌍은 0 °C reference

junction에 연결하였고, 온도에 따른 전압차는 10 microvolt까지 읽을 수 있는 multimeter를 이용하여 측정하였다. Fig. 3은 전형적인 온도측정회로를 나타낸 그림이다. 여기에서 쓰인 모든 연결선은 noise를 없애기 위해서 shielded cord를 사용하였고, reference junction이 들어 있는 유리관내에는 내부전류의 흐름을 방지하기 위해 전기절연물인 고급광물유를 채웠다. 0 °C로 온도를 유지하기 위해서 보온병에 든 얼음을 사용하였다.

건내의 총압을 측정하기 위해서 Bayard 와 Alpert에 의하여 개발된 ionization gauge를 사용하였다. 건조질소의 gauge 감도에 대한 여러가지 기체들의 상대 gauge 감도는 문헌에 보고되어 있으며 [10], 본

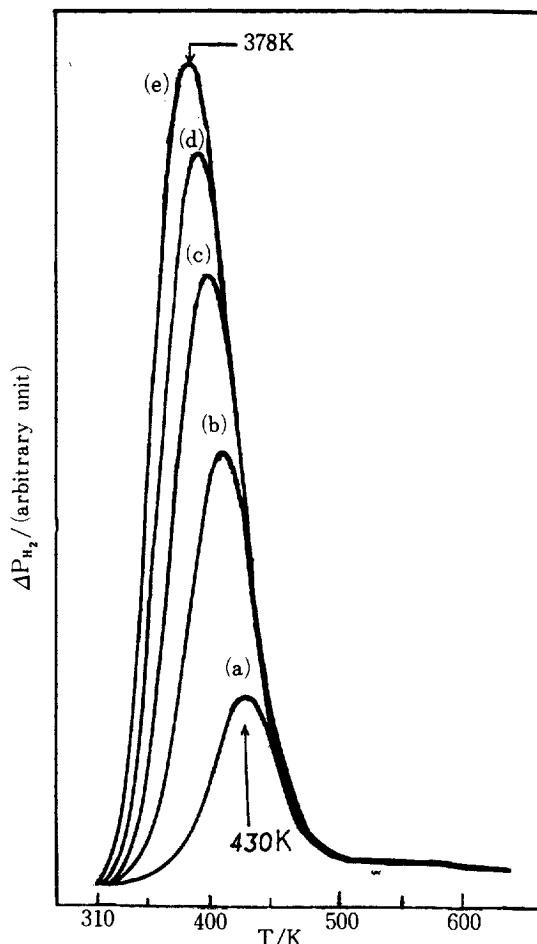


Fig. 4. Hydrogen desorption spectra following exposures of the sample to (a) 0.1 L, (b) 0.3 L, (c) 0.5 L, (d) 0.7 L, and (e) 1 L.

실험에서는 여러가지 값들의 평균값들을 사용하였다. Ion collector 전류는 Varian사에서 제작한 model 845 cvt digital ionization gauge control에 의하여 측정되었다. 계내의 각 기체의 부분압은 QMS를 이용하여 측정하였으며, QMS의 각 기체에 대한 감도는 보정을 행하였다. QMS의 감도는 매일 매일 20%까지 변하기 때문에 하루에 한번씩 측정하여 보정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. H₂ 열탈착 스펙트럼

Fig. 4는 H₂의 노출량을 변화시켰을 때, H₂ 열탈착스펙트럼을 나타낸 그림이다. 이 때에 흡착온도는 310 K, 가열속도는 35 K/sec이었다. 노출량에 관계없이 하나의 탈착피크만이 나타나고 있으며, 노출량이 증가함에 따라서 피크온도가 430 K에서 378 K까지 이동한다. 백금표면의 피복률에 무관하게 탈착에너지가 일정하다면 탈착차수는 2 차이며, 수소원자상태로 분해흡착되어 있음을 알 수 있다. 본 실험의 결과는 Nishiyama와 Wise[8]의 열탈착 실험결과와 매우 잘 일치한다.

3-2. 선흡착된 CO가 H₂ 흡착에 미치는 영향

Fig. 5는 CO의 노출량을 변화시키면서 CO를 Pt에 선흡착시킨 후 각각 1 L의 H₂를 후흡착시켰을 때의 H₂ 열탈착스펙트럼을 나타낸다. 이 때의 흡착온도는 310 K, 가열 속도는 35 K/sec이었다. CO의 선흡착량이 증가할수록 H₂ 탈착피크의 높이는 감소하며, 피크온도는 점점 낮은 쪽으로 이동하여 370 K까지 감소하였으며, 각 탈착곡선상의 600 K 부근에 새로운 피크가 생겨나 피크 높이가 점점 높아졌다. 20 L의 CO를 선흡착시킨 표면은 H₂의 흡착을 완전히 방해하였다. CO의 α 피크를 주는 흡착점과 H₂의 흡착점은 매우 유사하기 때문에[11], CO가 표면에 많이 흡착될수록 CO가 H₂의 흡착을 방해함으로 말미암아 H₂의 흡착량이 점점 줄어들게 된다. 이 때에 CO는 H₂의 흡착점을 직접 차지하는 것이 아니라, 선흡착된 CO가 간접적으로 근처에 있는 수소흡착점에 H₂가 흡착하는 것을 방해하는 것으로 생각되어 진다. CO의 흡착량이 많을수록 H₂의 피크가 낮은 온도쪽으로 이동하는 것으로

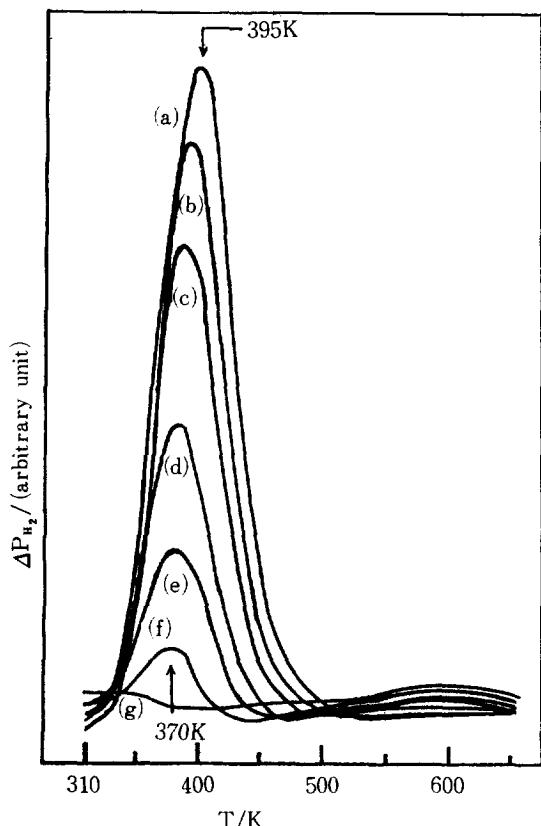


Fig. 5. Hydrogen desorption spectra at the saturation exposure (1 L) on the CO-predosed sample. The amount of predosed CO is; (a) 0 L, (b) 0.5 L, (c) 1 L, (d) 3 L, (e) 5 L, (f) 7 L, and (g) 20 L.

보아, Fig. 4에서 보이는 흡착수소원자간의 반발력보다는 H(a)-CO(a) 간의 반발력이 더 우세하게 작용하는 것을 알 수 있다. 여기에서 H(a)는 흡착수소원자, CO(a)는 흡착일산화탄소를 나타낸다. H₂의 흡착에 미치는 선흡착된 CO의 영향은 Ir(110)의 경우에도 매우 비슷한 경향을 보이고 있다[12]. 600K근처의 새로운 피크는 흡착된 CO와 background 중의 H₂O와의 수성가스 생성반응에 의하여 생성된 H₂에 기인하는 것으로 보인다.

3-3. 흡착된 H₂의 CO에 의한 치환

Fig. 6은 계내의 압력이 1.2×10^{-6} Torr 일 때, background CO로 포화흡착되어 있는 H₂를 치환할 때의 H₂ 열탈착스펙트럼을 나타낸다. 흡착온도는

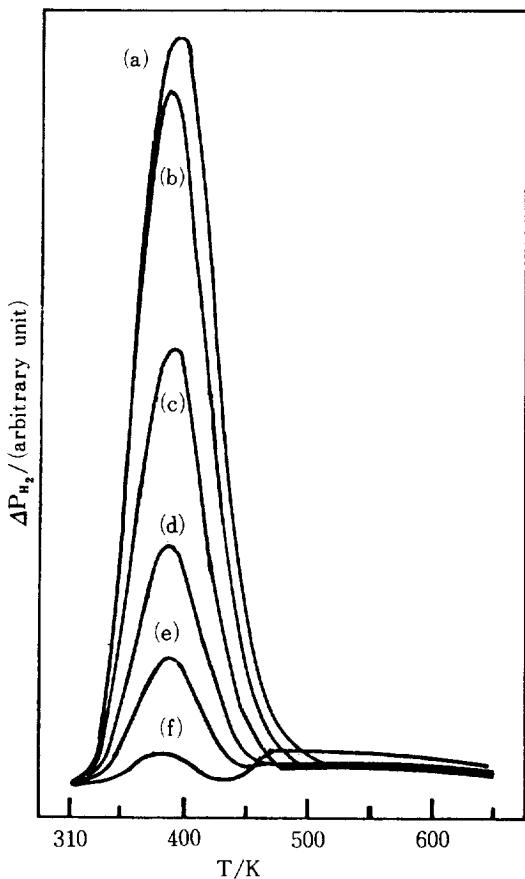


Fig. 6. Hydrogen desorption spectra after displacement of hydrogen by CO background pressure of about 7×10^{-7} Torr. The background exposure time is; (a) 100 sec, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 min, (e) 20 min, and (f) 30 min.

310 K이고, 가열속도는 35 K/sec이었다. 치환시간이 증가함에 따라, 즉 CO의 노출량이 증가함에 따라 H_2 탈착피크의 높이가 점점 감소되고 있으며, 피크온도의 위치는 5분 이상의 치환시간에서 변함없이 거의 일정하다. 30분 이상의 치환시간이 경과하면 거의 모든 H_2 는 CO와 치환됨을 알 수 있다. 스펙트럼(f)에서 약간 오목한 경향을 보이는 것은 CO(a)의 탈착현상과 깊은 관계를 가지고 있다. 같은 실험을 background CO 대신에 높은 압력(예로 1×10^{-7} Torr)의 CO 하에서 실시하였을 때는, Fig. 5의 경우와 유사한 경향으로, 피크의 위치가 변하는

것으로 보아 H_2 를 CO로 천천히 치환시킬 때는 치환된 H_2 가 금방 탈착하는 것이 아니라 H_2 와 치환하여 흡착된 CO에 의해서 약간 지연되었다가 탈착함을 알 수 있다[8]. 일반적으로 치환속도(R)는 $R \propto [H_2\text{흡착량}][CO\text{노출속도}]$ 의 식으로 표시할 수 있는데 치환시간이 증가함에 따라 CO 노출속도는 일정하지만 흡착된 H_2 양이 감소하기 때문에 치환속도는 상당히 줄어들게 된다. 치환시간이 5분 이상일 때의 스펙트럼을 살펴보면 위의 사실이 잘 나타나 있다.

Fig. 7은 계내의 압력이 1.2×10^{-6} Torr일 때, background H_2 로 백금표면을 포화흡착시킨 후 1×10^{-6} Torr CO 하에서 30초 동안 CO로 H_2 를 치환시킨 다음의 H_2 탈착스펙트럼을 나타낸다. 이 때에 흡착온도는 310 K, 가열속도는 35 K/sec이었다. (a) 영역에서 H_2 의 계내 압력변화는 0이고, (b) 영역에서는 음의 값을 가지며, (c) 영역에서는 양의 값을 가진다. 압력변화의 극소값은 390 K, 극대값은 620 K에서 나타나고 있다. 백금표면의 수소는 CO로 완전히 치환되었음을 알 수 있으며, (b) 영

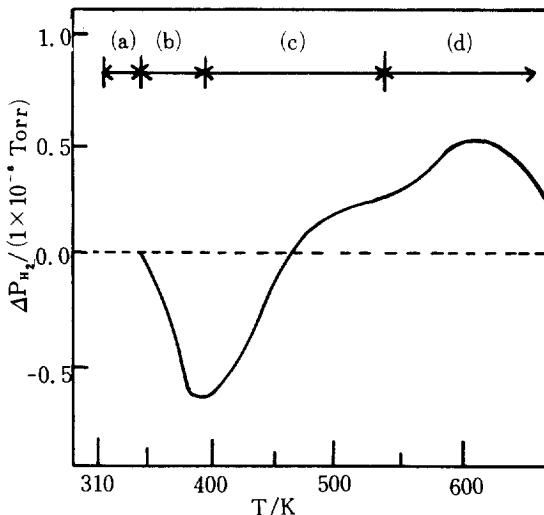


Fig. 7. A hydrogen spectrum at the exposure of 1 L followed by CO (1×10^{-6} Torr) exposure for 30 sec. Region (a), (b), and (c) correspond to the region of (a) desorption, (b) transient adsorption due to CO desorption, (c) desorption of (b), and (d) formation of H_2 by the interaction between H_2O and CO.

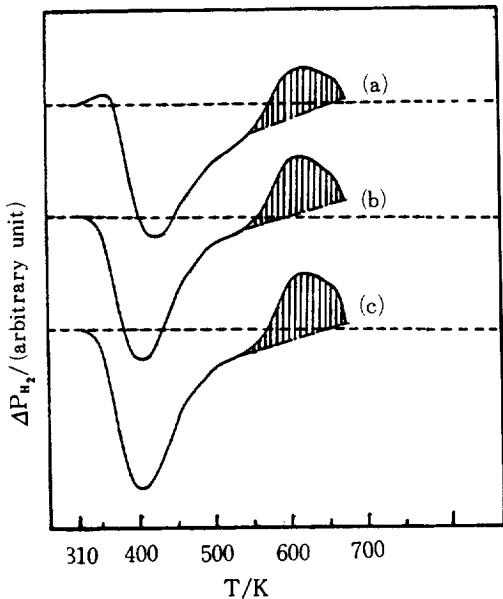


Fig. 8. Hydrogen spectra after displacement of hydrogen by CO. The exposure of H_2 is 1 L and hydrogen is displaced by CO (a) at 1×10^{-6} Torr of CO for 5 sec, (b) at 1×10^{-6} Torr for 30 sec, and (c) at 2×10^{-6} Torr for 30 sec.

역에서는 CO가 탈착한 후 빈 흡착점에 H_2 가 일부 흡착함에 따라 계내의 H_2 압력은 감소하게 된다. CO의 갑작스런 탈착으로 인하여 생긴 흡착점의 증가로 말미암은 H_2 의 흡착은 일시적으로 일어나며 온도의 계속적인 증가로 인하여 곧바로 탈착현상이 일어나 (c) 영역을 형성하게 된다. (d) 영역은 치환된 CO와 background H_2O 와의 상호작용에 의하여 600 K 근처에서 최대의 수성가스 생성반응을 일으킴을 암시한다. Ru(001) 표면에서도 CO와 H_2O 가 상호작용함이 알려져 있다[13].

Fig. 8은 1L의 H_2 에 시료표면을 노출한 후, CO의 노출량을 변화시키면서 얻은 H_2 열탈착스펙트럼을 나타낸다. CO의 노출량이 증가할수록 흡착된 수소의 치환량이 증가하게 되며, 이에 따라 H_2 의 흡착량은 점점 감소한다. 극소점을 나타내는 영역의 깊이는 치환을 위한 CO의 노출량이 많을수록 깊어진다. 이는 극소점을 갖는 영역이 CO(a)의 탈착에 따른 H_2 의 흡착현상의 결과임을 다시 명백히 암시하고 있다. 또한 스펙트럼 (b) 및 (c)의 극

소점 위치가 스펙트럼 (a)에 비하여 저온인 것은 CO 열탈착스펙트럼상의 α 피크의 피복률에 따른 온도이동에 대한 논의와 같이 설명된다[9, 14]. Fig. 7의 (c) 영역에 해당하는 부분은 일시흡착수소량, 즉 (b) 영역의 깊이에 비례하여 크기가 큰 언덕을 주고 있으며, 이는 일시 흡착되었던 수소가 탈착하므로써 나타나는 현상을 의미한다. (d)영역의 피크면적은 흡착된 CO의 양에 비례하고 있으며, 이는 수성가스 생성반응속도가 CO (a)에 비례함을 암시한다.

Fig. 9의 (a), (b), (c) 곡선은 1 L의 H_2 에 노출한 후 1×10^{-6} Torr CO로 30초 동안 (Fig. 6 (f)

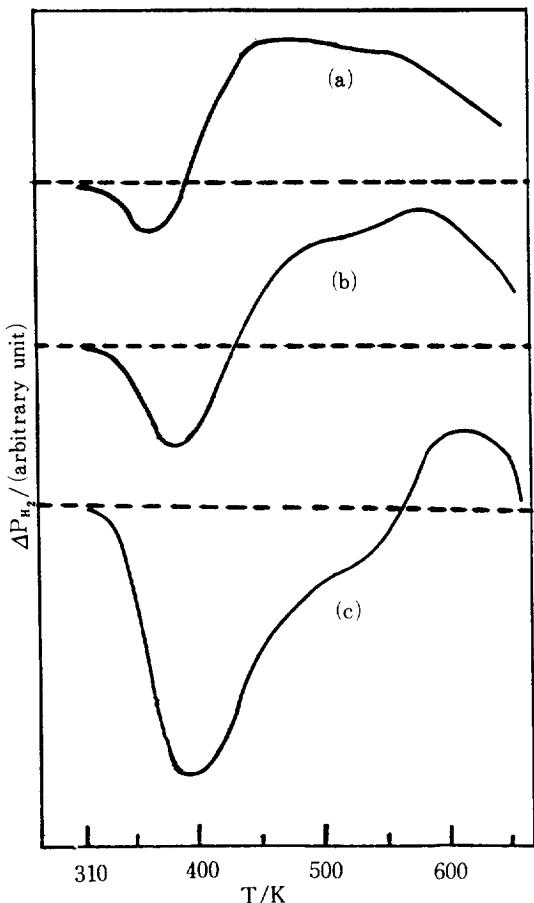


Fig. 9. Hydrogen spectra flashed under (a) 5×10^{-6} Torr, (b) 1×10^{-6} Torr, and (c) 1×10^{-7} Torr of CO, after displacement of hydrogen by CO at 1×10^{-6} Torr for 30 sec.

에서 보는 것처럼 거의 완전하게 수소를 치환시킬 수 있는 CO의 노출량) 치환시키고 각각 CO의 계내분압을 5×10^{-6} Torr, 1×10^{-6} Torr, 1×10^{-7} Torr로 했을 때의 H_2 열탈착스펙트럼을 나타낸다. CO 분압이 증가함에 따라 (b) 영역의 면적은 점점 감소하고, (d) 영역의 면적은 점점 증가함을 알 수 있다. 계내에 CO의 양이 많아지게 되면, CO가 탈착하여 생긴 흡착점에 CO가 재흡착할 확률이 크게 되어 결과적으로 H_2 의 흡착점을 감소시키는 결과를 초래하므로 H_2 일시흡착량이 줄어들게 되며, (d) 영역에서는 CO와 background H_2O 가 반응하여 H_2 가 생성되므로 반응물인 CO의 농도가 증

가하면 H_2 가 그 만큼 더 많이 생성하게 됨을 의미한다. CO의 계내분압이 클수록 극소점의 위치가 저온으로 향하는 것은 H(a) - CO(a)의 반발력으로, (d) 영역의 극대점의 위치가 저온으로 향하는 것은 CO(a) - CO(a)의 반발력으로 각각 설명할 수 있다.

3 - 4. H_2 흡탈착에 미치는 H_2O 의 영향

Fig. 10은 백금표면을 1 L의 H_2 에 노출시킨 후 1×10^{-6} Torr CO로 30초 동안 H_2 를 CO로 치환한 다음 1×10^{-6} Torr의 H_2O 를 계내로 도입하지 않았을 경우(a)와 도입했을 경우(b)의 H_2 열탈착스펙트럼을 나타낸다. 흡착온도는 310K, 가열속도는 73 K/sec, 최종 탈착온도는 880 K이었다. H_2 압력변화의 극소값은 400K에서 나타나고 있으며, 570~880 K 영역에서 두 개의 탈착피크가 나타난다. 이들 피크의 온도는 각각 590K, 790K이다. H_2O 를 도입하지 않았을 경우에는 두 피크의 구분이 잘 되지 않으나, H_2O 를 도입했을 경우에는 확실하게 두 피크가 분리되고 있다. 스펙트럼(b)에서 590K, 790 K 피크가 두드러진 것은 수성가스 생성반응이 반응물중의 하나인 H_2O 에 큰 영향을 받고 있음을 암시한다. H_2O 가 관계되면서 H_2 를 생성하는 반응은 수성가스 생성반응으로 예상되며, 790K 부근에 H_2O 의 영향을 받는 CO의 새로운 탈착피크가 존재함이 예측된다[15].

4. 결 론

1. 백금 표면에 선흡착된 일산화탄소는 수소가 표면에 흡착하는 것을 심하게 방해하며, 일산화탄소에 20 L 이상 노출된 백금표면에서는 수소의 흡착이 불가능해 진다.

2. 백금표면에 흡착되어 있는 수소는 일산화탄소의 노출에 의해서 완전히 치환되며, 흡착되어 있는 일산화탄소가 탈착하여 생긴 흡착점에 수소가 소량 흡착한다.

3. 백금표면위에서 흡착일산화탄소와 흡착수소원자사이의 반발력은 흡착수소원자간의 반발력을 능가한다.

4. 물은 수소의 흡탈착에 직접적인 영향을 미치지는 못하지만, 일산화탄소나 표면에 분해흡착된 탄소원자와의 수성가스 생성반응에 의하여 수소 열

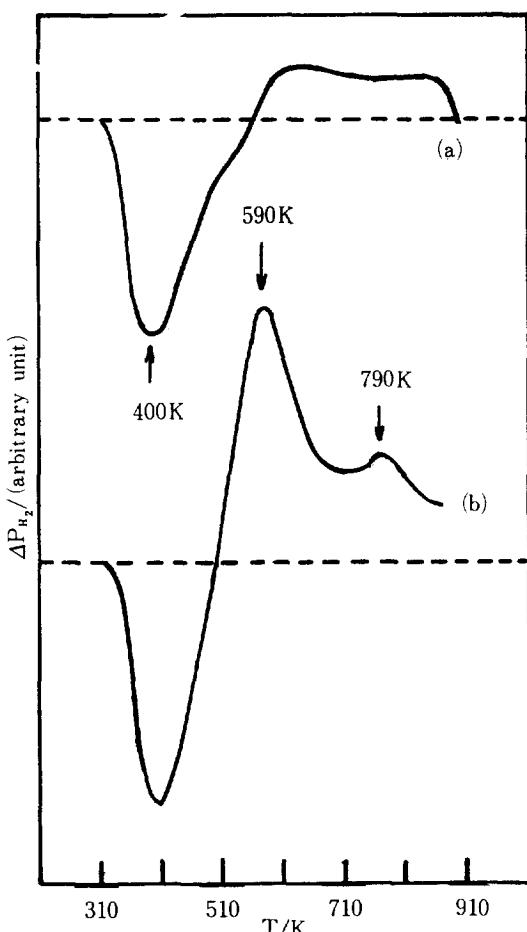


Fig. 10. Hydrogen spectra flashed (a) under background H_2O pressure and (b) under 1.0×10^{-6} Torr of H_2O , after displacement of hydrogen by CO. The heating rate is 73 K/sec.

탈착곡선상에 두 개의 새로운 피크가 생겨나게 한다.

감사

본 연구의 수행을 위하여 학술연구조성비를 지원하여 준 문교부에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. Shelef, M.: Catal. Rev., **11**, 1 (1975).
2. Ponec, V. : Catal. Rev., **18**, 151 (1978).
3. Czanderna, A.W. (Editor): "Methods of Surface Analysis," Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam (1975).
4. Christmann, K.: Bull. Soc. Chim. Belg., **88**, 519 (1979).
5. Lewis, R. and Gomer, R.: Surface Sci., **17**, 333 (1969).
6. Pacia, N. and Dumesic, J.A.: J. Catal., **41**, 155 (1976).
7. Peng, Y.K. and Dawson, P.T.: Can. J. Chem., **53**, 298 (1975).
8. Nishiyama, Y. and Wise, H.: J. Catal., **32**, 50 (1974).
9. Collins, D.M., Lee, J.B. and Spicer, W.E.: Surface Sci., **55**, 389 (1976).
10. Summers, R.L.: NASA Technical Note TND-5285, National Aeronautics and Space Administration, Washington, D.C., June (1969).
11. Peebles, D.E., Schreibels, J.A. and White J.M.: Surface Sci., **116**, 117 (1982).
12. Ibbotson, D.E., Wittrig, J.S. and Weinberg, W.H.: Surface Sci., **97**, 297 (1982).
13. Lee, H.I., Koel, B.E., Daniel, W.M. and White, J.M.: J. Catal., **74**, 192 (1982).
14. Hopster, H. and Ibach, H.: Surface Sci., **77**, 109 (1978).
15. Park, Y.S., Lee, W.Y. and Lee, H.I.: Korean J. Chem. Eng., **2**, 75 (1985).