

III~14] [젊은 진공과학자상 후보]

O₂와 CO가 공흡착된 Pt(111) 표면에서 수소원자에 의해 유도되는 CO의 저온 산화반응

김재열, 이지화
서울대학교 공업화학과

Pt(111) 표면에서의 CO 산화반응은 300 K 이상의 온도에서 CO 분자가 공흡착된 O 원자가 반응하여 CO₂가 생성, 탈착되는 Langmuir-Hinshelwood (LH) 메카니즘에 의해 일어난다고 알려져 있으며, 이에 따른 동력학, 속도상수 등에 대해 현재까지 많은 결과가 보고되어 있다. 반면에 100 K 이하의 낮은 온도에서는 O₂가 해리되지 않고 분자상태로 흡착이 되어 있으며, 이 경우 LH 메카니즘에 의한 CO의 산화반응은 일어나지 않는다. 하지만 최근 O₂와 CO가 흡착되어 있는 낮은 온도 상태에서의 CO 산화반응에 대해 몇가지 새로운 연구결과가 발표되어 관심을 끌고 있다. O₂와 CO가 공흡착된 Pt(111) 표면을 150 K로 승온시키면 O₂는 일부 탈착하지만 일부는 해리되면서 소위 "hot" O 원자를 생성하고, 이 hot O 원자가 CO와 반응하여 CO₂가 생성된다. O₂는 열에 의해서뿐만 아니라 광에 의해서도 해리되며 열에 의한 경우와 마찬가지로 CO₂가 생성되고 이 경우에도 hot O 원자에 의해 반응이 일어난다고 알려져 있다. 이 밖에 O 원자빔에 의한 CO의 산화반응, 비활성기체의 충돌에 의해 생성된 hot O 원자에 의한 CO의 산화반응에 대해서도 보고되어 있다. 본 실험에서는 새로운 CO 산화반응 형태로, O₂와 CO가 공흡착된 Pt(111) 표면에 D 원자를 주입할 때 CO₂가 생성됨을 관찰하였으며, 반응탈착물 CO₂와 O₂의 공간각분포를 측정하였다.

실험은 터보분자펌프와 이온펌프로 배기되는 초고진공 장치에서 이루어졌으며 기저 압력은 2.0×10^{-10} Torr이었다. 본 실험장치에는 승온열탈착 (Temperature Programmed Desorption, TPD) 실험 및 반응생성물 직접관찰을 위한 질량분석기, 기판 세정을 위한 이온총, O₂ 및 CO₂를 흡착시키기 위한 기체주입기, 그리고 D 원자를 만들어내는 원자빔 소스가 설치되어 있으며, 액체질소에 의한 냉각과 직류전류에 의한 가열로 기판의 온도를 80 K에서 1200 K까지 변화시킬 수 있었다. 공간각분포 측정시에는 이중의 collimating aperture를 설치하여 각도에 대한 resolution을 향상시켰다.

85 K에서 O₂를 먼저 포화흡착시킨 후, CO를 나중에 포화흡착시킨 Pt(111) 표면에 D 원자를 주입한 결과 O₂, CO₂ 및 D₂O가 탈착하였으며, 반응을 완전히 시킨 후 남은 표면을 승온열탈착 시킨 결과 미반응 CO 이외에 D₂ 및 D₂O의 탈착이 관찰되었다. D 원자빔 주입과 동시에 관찰되는 O₂와 CO₂의 탈착시그널은 시간 $t = 0$ 에서 점프를 보인 후 서서히 감소한 반면, D₂O의 탈착시그널은 $t = 0$ 에서 서서히 증가하다가 $t > 0$ 에서 최고 점을 보인 후 서서히 감소하였다. 탈착하는 O₂와 CO₂의 공간각분포를 측정한 결과 모두 표면과 수직방향으로 피크를 이루며 각각 $\cos^3 \theta$ 및 $\cos^9 \theta$ 의 공간각분포를 보였다. CO 산화반응의 메카니즘으로, D 원자가 먼저 O₂와 반응하여 OD와 hot O 원자로 되고 이 hot O 원자가 흡착된 CO와 반응하여 CO₂가 생성됨을 제시하였다.