

다결정 백금표면에서의 일산화탄소와 일산화질소의 촉매반응에 미치는 황의 영향

박 윤 석* · 김 영 호 · 이 호 인

서울대학교 공과대학 공업화학과 (151-742) 서울특별시 관악구 신림동 산 56-1

*삼성종합화학 연구소 (449-900) 경기도 용인군 기흥읍

(1990년 11월 30일 접수)

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

Youn-Seok Park*, Young-Ho Kim, and Ho-In Lee

Department of Chemical Technology, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*Samsung General Chemicals Research Center, P.O. Box 111, Suwon 449-900, Korea

(Received November 30, 1990)

요 약

자동차 배기가스 정화용 촉매계에서 중요하게 취급되는 CO와 NO의 산화환원반응에서 대표적인 촉매독으로 작용하는 황의 영향을 다결정 Pt 표면 위에서 초고진공계를 이용한 열탈착 분광법(TDS)을 통하여 알아보았다. Pt 표면에서의 CO와 NO의 흡착은 황에 의하여, 물리적인 흡착방해에 의한 직접적인 영향과 전자적 효과에 의한 간접적인 영향을 받았다. 800 K 이하의 온도에서 탈착하는 S는 반응활성에 큰 영향을 미치지 못하는 반면, 800 K 이상에서 탈착하는 S는 원자상태의 것으로서 반응활성에 직접적인 영향을 미쳤다. Pt 표면위에 흡착된 S는 island 형태로 존재하며, S에 의한 전자적인 영향은 주위의 모든 흡착점에 미치는 먼거리 상호작용의 경향을 나타내었다. 한편, Pt 표면에서의 CO와 NO의 반응에서 S에 의한 피독은 특정 활성점에 우선적으로 영향을 미치는 선택적인 경향을 보였다.

Abstract : The effects of sulfur on the catalytic reaction between CO and NO on polycrystalline Pt surface, which is very important in the development of catalyst for automobile exhaust gas control, have been studied using thermal desorption spectrometry(TDS) under ultra-high vacuum(UHV) conditions. Sulfur weakened both the adsorptions of CO and NO by direct site blocking and indirect electronic effect. S(a) desorbing below 800 K gave little effect on reaction activity whereas S(a) desorbing above 800 K, which adsorbs as an atomic state, gave much effect on it. The adsorbed sulfur existed on the surface of platinum in the form of islands, and also reduced the adsorption energies of adsorbates by the long-ranged electronic effect. The platinum catalyst in the reaction between CO and NO was poisoned selectively by S(a), poisoning firstly the active sites of this reaction.

1. 서 론

촉매의 비활성화 요인 중에서 가장 많은 연구가 이루어지고 있는 분야는 피독현상에 관한 것이며, 가장 중요한 촉매독으로는 수소화반응, 메탄화반응, 수증기 개질반응 및 Fischer-Tropsch 반응 등에서 촉매활성에 강력한 영향을 미치는 황(S)을 꼽을 수 있다. S에 의한 촉매의 피독현상은 구조적 영향[1]과 전자적 영향 또는 이 둘의 복합적인 영향[2, 3] 등에 기인하는 것이라는 많은 연구팀들의 각각 다른 주장들이 있지만 현재까지는 그 이론들이 확실하게 정립되지 못한 실정에 있다. S에 의한 피독현상은 촉매 재생의 관점에서 본다면 비가역적인 현상으로서 반응계 내로 도입되는 S를 제거하거나 간단한 재생처리를 하더라도 촉매의 활성이 쉽게 재생되지 않는다[4]. 이러한 비가역적인 촉매 피독현상을 일으키는 촉매계에서 촉매의 활성유지나 재생을 위한 연구는 산업적으로 상당히 중요한 위치를 차지하고 있기 때문에 많은 연구가 진행되고 있지만 괄목할 만한 진전을 보이지 못하고 있다.

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 덮힘율이 낮을 경우, S 원자는 fcc(100)과 (110)면 위에서는 4배위 흡착점에 위치하고 fcc(111)면 위에서는 3배위 흡착점에 위치한다[5]. 흡착 S와 최인점 금속원자와의 거리는 LEED의 동적이론(dynamic theory)에 의하여 결정할 수 있는데[6], 이와 같이 구한 결합길이는 S의 유효 공유 결합 반경에 금속의 공유결합 반경을 합한 것과 거의 같으므로 금속과 S의 결합은 공유결합성을 주로 가짐을 유추할 수 있다[7].

Pt(111) 위에 S가 ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R 30°의 LEED 형태를 가지고 흡착하고 있는 경우에, S는 Pt(111) 표면의 3배위 흡착점에 위치하고 표면과 S층간의 거리는 1.6 Å이며 Pt 원자와 S 원자와의 결합길이는 2.28 Å의 값을 가진다[8]. Gdowski와 Madix[9]는 Pt(step)-[9(111)×(100)]에서 CO의 흡착에 미치는 S의 영향에 관한 연구에서 S는 step이나 defect와 같은 최대배위수를 가지는 활성점에 우선적으로 흡

착한다고 주장하였다. Pt(110)에서 CO의 흡착에 미치는 S의 영향은 CO 흡착량의 감소, CO의 결합에너지 감소, 흡착속도의 감소 등으로 알려져 있으며[10], 한편 Pt(100) 위로의 S 흡착은 H₂ 분해반응과 H(a)의 재결합을 방해한다는 보고도 있다[11]. 또한 Heegemann 등[12]의 Pt(111)과 Pt(100)면에서의 LEED 실험에 의하면 S의 표면구조는 흡착 S의 농도와 표면온도의 함수로서 매우 복잡하게 변한다. 이외에도 많은 문헌에 S 피독현상에 관한 연구보고가 광범위하게 정리되어 있지만 S는 금속표면의 조건에 따라 매우 다양한 형태로 존재하기 때문에 S에 의한 촉매의 피독현상을 간단하게 설명하기란 힘든 일이다.

본 연구에서는 반응으로는 환경오염 특히 자동차 배기가스 오염에서 중요하게 취급되는 NO의 CO에 의한 환원반응을 선택하고, 촉매로서는 삼원촉매의 주된 구성금속의 하나인 Pt를 선정하여 이러한 촉매 반응에 미치는 S의 영향에 관하여 알아보았다. 실험은 초고진공하에서 열탈착 분광법에 의하여 수행하였으며, 먼저 H₂S의 흡탈착현상에 관하여 조사한 후 표면 S가 CO와 NO의 흡착에 미치는 영향을 살펴보고 이어서 CO와 NO의 반응에 미치는 S의 영향을 고찰하였다.

2. 실험

본 연구에 사용한 실험장치는 주 반응기인 초고진공(Ultra-High Vacuum: UHV)계, 기체도입장치, 시료 가열장치 및 온도측정장치 등으로 구성되어 있으며, 이에 대한 보다 상세한 설명은 문헌[13, 14]에 소개된 바와 같다.

Pt 시료의 가열에는 저전압 고전류의 교류전원을 사용하였으며, Pt의 온도는 Pt 시료의 뒷면에 0.0127 cm의 직경을 갖는 W-W26% Re 열전쌍을 접합하여 측정하였다. 깨끗한 Pt 표면은 일련의 산화-환원 방법과 열처리에 의하여 얻어졌으며, AES 스펙트럼과 CO의 열탈착 곡선을 얻어 기존의 문헌 결과와 비교함으로써 표면의 깨끗함 여부를 확인할 수 있었다. 또한 매 실험마다 수시로 Pt 표면의 오염여부를 확인하여 불순물이 존재할 때는 적절한 조작을 거쳐 세척한 후 실험을 진행하였다.

주반응기 내로 도입되기 전에 CO, O₂, H₂ 등은 액체질소 트랩으로, NO와 H₂S 등은 드라이아이스-아

세톤 트랩으로 각각 정제되었다. 불순물의 축적을 방지하기 위하여 기체탱크는 매일 새롭게 채워졌으며 기체유입장치 내부는 항상 5×10^{-3} Torr의 진공으로 유지하였다. Pt 표면의 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 표준 스펙트럼에 의하여 Pt 표면의 깨끗함 여부를 점검하였다.

3. 결과 및 고찰

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

Fig. 1은 Pt 상에서 H_2S 의 노출량을 변화시키면서 얻은 S의 열탈착 스펙트럼들을 나타낸 그림이다. 60 L의 노출에 의하여 두 개의 탈착피크가 나타나며, 노출량의 증가에 따라 α 피크의 온도는 560 K로 일정하고 β 피크의 온도는 800 K에서 750 K까지 감소한다. 탈착실험시 QMS 상에 $S_2(m/e=64)$ 의 신호는 나타나지 않았다.

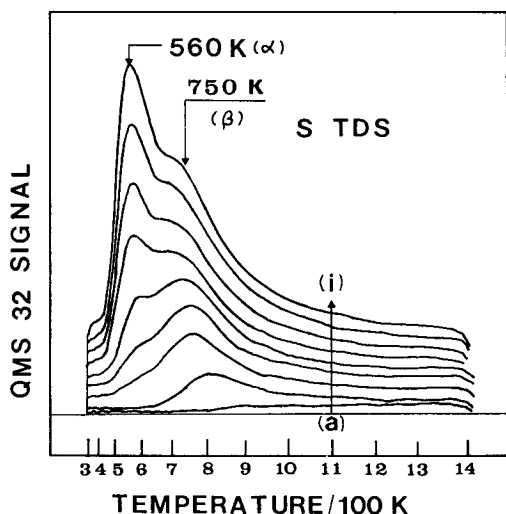


Fig. 1. S desorption spectra following H_2S exposures of the sample to (a) 2 L, (b) 3 L, (c) 5 L, (d) 7 L, (e) 9 L, (f) 18 L, (g) 24 L, (h) 36 L, and (i) 60 L.

α 피크는 표면에서 탈착하는 oligomer 형태의 S_x ($3 < x < 10$) 증기에 기인하는 것으로 보인다. 그 이유는 탈착이 일어나는 온도범위에서 S 원자 상태의 증기는 열역학적으로 안정하지 못하고[15], S_2 는 감지되지 않기 때문이다. β 피크는 원자상태로 흡착되어 있던 S의 탈착에 기인한다. β -S는 800 K의 온도상승에 의하여 대부분이 탈착되고 그 나머지는 표면에 남아 있어서 800 K 이상의 온도에서 지속적으로 탈착한다. 이러한 800 K 이상에서 서서히 탈착하는, 강하게 결합하고 있는 S는 앞으로 언급될 피독실험 결과에 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[12, 16~18]. Berthier 등[16]에 의하면, 473 K에서 Pt(111)에 0.1 torr의 H_2S 로 포화흡착시키면 S(a)의 덮힘율이 0.50의 값을 가지나 623 K로 온도를 올리면 0.42까지 감소한다. 0.42의 덮힘율을 가지는 S(a)는 비교적 높은 온도인 750 K까지 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.

3. 1. CO의 흡착과정에 미치는 S의 영향

Fig. 2는 S(a)의 농도가 다른 표면에서 얻은 uptake 곡선으로부터 각각 계산한 CO의 부착계수를 CO의 노출량의 함수로 나타낸 것이다. H_2S 의 노출량은 (a), (b), (c)의 경우 0 L, 2 L, 3 L이었다. 그림에서 보면 S(a)의 농도가 증가할수록 초기 부착계수와 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[9]는 S(a)가 존재하면 terrace에 흡착된 CO가 step으로 이동하는 것을 방해한다고 발표한 바 있다.

Fig. 3은 Pt 위에서 S(a)의 농도를 변화하면서 각각 5 L CO를 노출한 후 얻은 CO의 열탈착 스펙트럼을 나타낸 그림이다. S(a)가 증가함에 따라서 CO의 흡착량이 계속 감소하고 있으며, 피크온도는 α -CO의

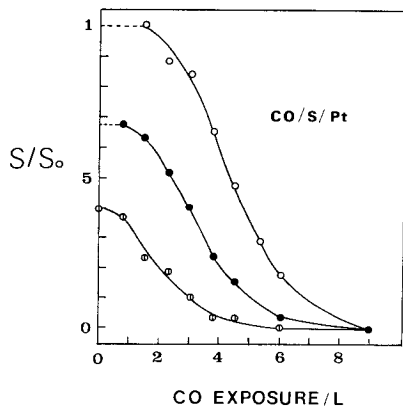


Fig. 2. CO sticking coefficient as a function of CO exposures for three initial conditions: ○; clean surface, ●; 2 L H₂S predosed surface, ⊙; 3 L H₂S predosed surface. S₀ is the initial sticking coefficient for clean Pt.

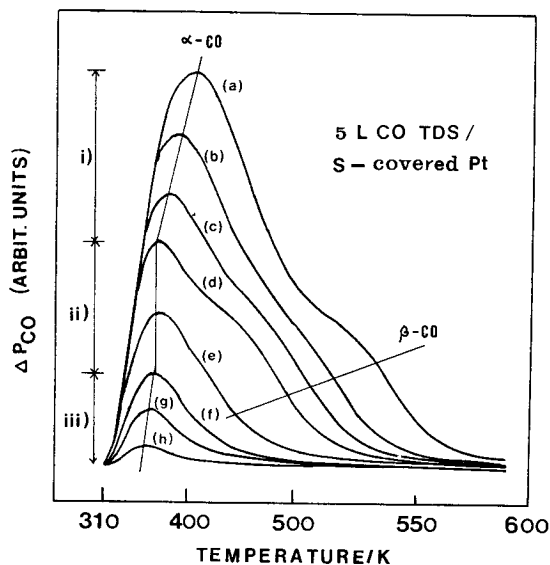


Fig. 3. 5 L CO desorption spectra from partially S-covered Pt: the normalized S coverage to the amount of CO uptake is (a) 0, (b) 0.25, (c) 0.41, (d) 0.55, (e) 0.76, (f) 0.89, (g) 0.94, and (h) 0.99.

경우 S 덮힘율이 0.55 까지는 400 K 에서 380 K 까지 감소하며(영역 i)), 0.55 에서 0.89 의 영역에서는 380

K 로 일정하고(영역 ii)) 그 이상의 S 덮힘율에서는 380 K 에서 350 K 까지 다시 감소한다. 반면 β-CO 의 경우는 S 의 덮힘율의 증가에 따라 530 K 에서 450 K 까지 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 최대로 미치는 것으로 생각된다. 이 때 새로운 CO의 탈착피크가 생기지 않는 것으로 보아 S(a)는 CO의 흡착에 먼거리 상호작용의 영향을 미치는 것으로 판단된다. 영역 ii)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 증가하는 S(a)는 S(a) island의 크기를 증가시키는 데 소모된다고 가정하면, island 밖의 표면에 흡착하는 CO는 S(a)의 증가에 큰 영향을 받지 않는다. 따라서 피크온도는 일정한 값을 가진다. 하지만 S(a) island의

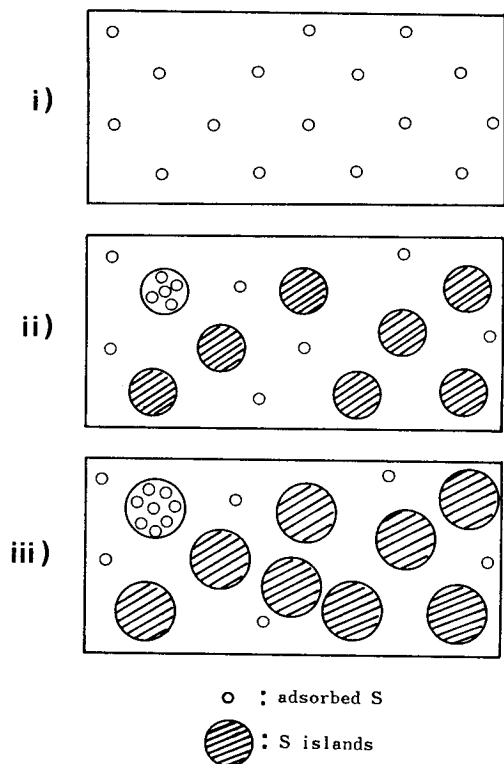


Fig. 4. The imaginative features of adsorbed S in region i), ii), iii).

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. 4와 같다. 한편, S(a)에 의하여 α , β -CO의 피크온도가 감소하는 것은 S의 전기음성도가 커서 주위의 Pt 원자로부터 전자를 끌어 당기며 결과적으로 Pt 표면원자의 전자 밀도가 낮아져서 Pt에서 CO $2\pi^*$ 반결합성 궤도함수로의 역제공(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. 5의 (a), (b), (c)는 S(a)의 덮힘율이 각각 0.25(영역 i)), 0.76(영역 ii)), 0.94(영역 iii))인 표면에서 CO의 노출량을 변화하면서 얻은 일련의 CO의 열탈착 스펙트럼들을 나타낸 그림이다. (a)의 곡선을 보면 표면에는 아직까지는 α , β -CO를 줄 수 있는 흡착점이 아직 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 영역 i)에서의 S(a)는 Fig. 4의 모습으로 표면에 존재함을 유추할 수 있다. 곡선 (b)는 영역 ii)

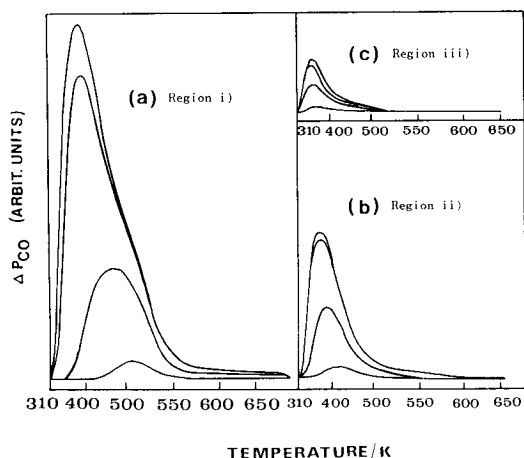


Fig. 5. The series of CO TDS spectra from three partially S-covered Pt surfaces. The CO exposure sequence in each experiment is 0.2, 0.5, 2, and 3 L and the normalized S coverage to the amount of CO uptake is (a) 0.25, (b) 0.76, and (c) 0.94.

에서 나타나는데 곡선상에 β 피크는 나타나지 않고 있으며 α 피크는 노출량이 증가함에 따라 낮은 온도 쪽으로 이동하고 있다. 따라서 영역 ii)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 존재하는 것으로 보인다.

Fig. 6은 Pt 위에 3 L의 H_2S 를 노출시켜 표면에 S를 1 회 도입하는 것을 1 단위로 하여 누적적으로 S의 도입량을 증가하면서 얻은 CO의 총탈착량과 α -CO의 피크높이를 규격화(normalize)한 값을 나타내고 있다. 이때 각 경우에 CO의 노출량은 5 L이었다. S(a)의 증가에 따라 CO의 총탈착량은 단조롭게 감소하고 있으며 CO의 피크높이는 7 단위를 경계로 하여 감소비율이 큰 값에서 작은 값으로 바뀐다. 7 단위의 H_2S 에 의하여 도입되는 S(a)의 덮힘율은 0.55로서 Fig. 3의 (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)[19~21]이나

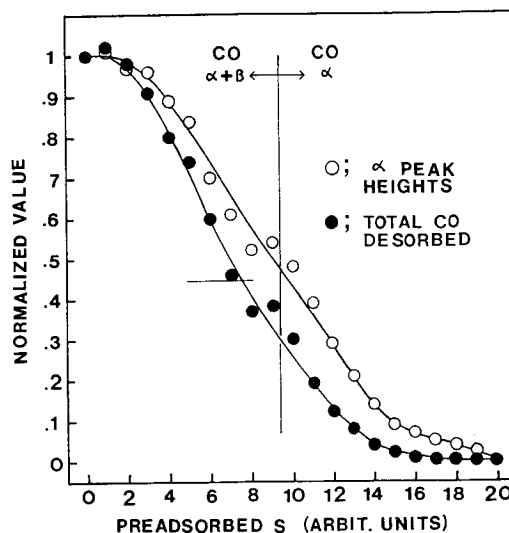


Fig. 6. The normalized total amount of CO desorbed (●) and α peak height (○) as a function of amount of preadsorbed S.

Pt(111)[22] 위에서 덮힘율이 낮을 때에도 island를 형성하려는 경향이 있으며, S도 같은 성질을 가지고 있음이[23] 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[24]의 Pt-Ni(111) 합금에서의 CO 흡탈착 실험에서도 나타난 바 있다.

3. 2. NO의 흡착과정에 미치는 S의 영향

Fig. 7은 Pt 위에서 S(a)의 농도를 변화하면서 각각 3L의 NO를 노출시킨 후 얻은 NO의 열탈착 스펙트럼들을 나타낸 것이다. S(a)의 농도가 증가함에 따라 CO의 경우와 마찬가지로 탈착량이 전반적으로 감소하며 피크온도는 α , β -NO 모두 낮은 쪽으로 계속

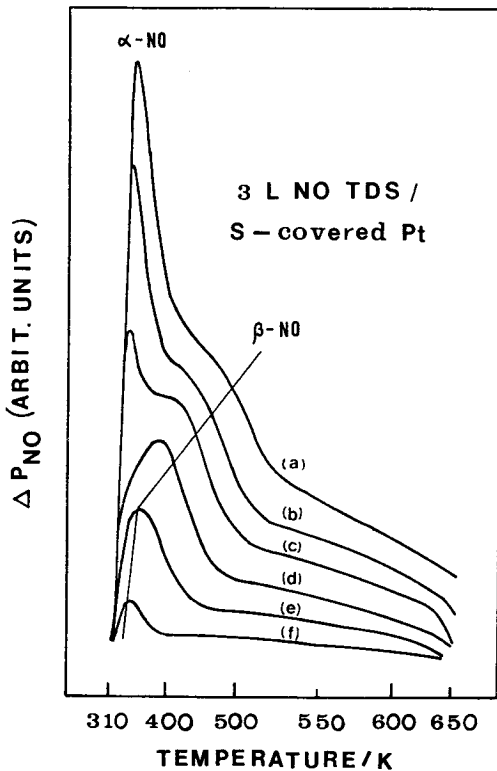


Fig. 7. 3 L NO desorption spectra from partially S-covered Pt: the normalized S coverage to the amount of NO uptake is (a) 0, (b) 0.23, (c) 0.42, (d) 0.63, (e) 0.81, and (f) 0.99.

감소하고 있다. α -NO의 경우, β -NO보다 더 낮은 S(a)에 의하여도 흡착이 차단되는데 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 때문인 것으로 보인다. NO의 경우는 α -CO의 경우와는 달리 S(a)의 농도가 증가하여도 피크온도가 일정한 영역(Fig. 3의 영역 ii))이 나타나지 않는 것으로 보아 최소한 본 실험조건에서의 NO의 열탈착 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 변화하면서 각각 3L의 NO를 노출시킨 후 얻은 N_2 의 열탈착 스펙트럼들을 Fig. 8에 나타내었다. QMS 상의 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 있

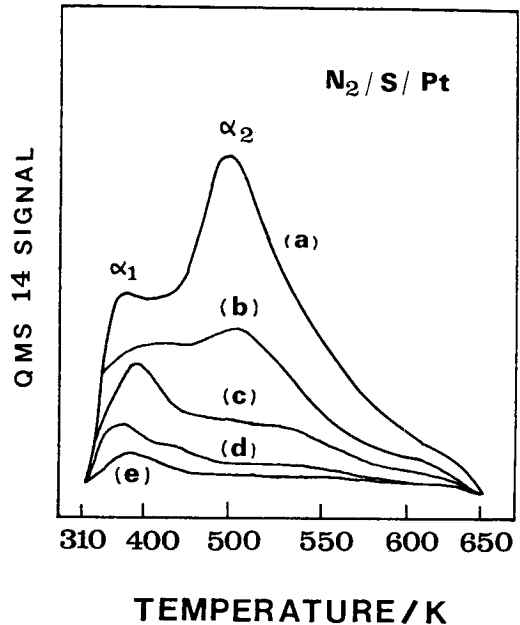


Fig. 8. N_2 TDS spectra after 3 L NO exposure to the partially S-covered Pt: the normalized S coverage to the amount of NO uptake is (a) 0, (b) 0.23, (c) 0.42, (d) 0.63, and (e) 0.81.

음을 알 수 있다. 동일량의 S(a)에 대하여 N₂의 탈착량 감소비율이 NO의 경우(Fig. 7)보다 더 큰 것으로 보아 S(a)는 NO의 분해반응을 일으키는 흡착점에 우선적으로 흡착함을 유추할 수 있다.

3. 3. CO와 NO와의 반응에 미치는 S의 영향

Fig. 9는 S(a)의 농도가 각각 다른 Pt에서 CO 대 NO의 몰비가 1.16인 혼합기체를 3L 노출한 후 얻은 반응생성물인 CO₂의 열탈착 스펙트럼들을 나타낸 그림이다. 이때 S(a)의 농도는 Fig. 3에서의 방법에 따라 계산하였다. S(a)의 농도가 증가함에 따라 CO₂의 생성량이 점차 감소하고 있으며, 탈착 피크온도는 S(a)의 농도가 0.55까지는 450 K로 거의 일정한 값을 가지다가 그 이상의 S(a)가 표면에 존재하면 낮은

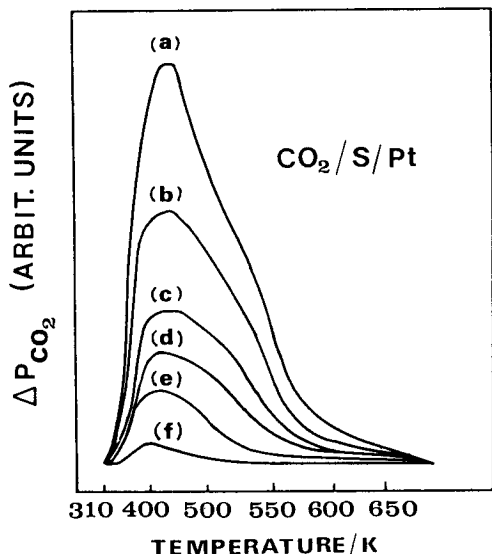


Fig. 9. CO₂ TDS spectra after 3L mixed gas(mole ratio of CO to NO=1.16) to the partially S-covered Pt: the normalized S coverage to the amount of CO uptake is (a) 0, (b) 0.18, (c) 0.25, (d) 0.41, (e) 0.65, and (f) 0.89.

온도쪽으로 이동한다. CO₂의 생성량 감소속도는 Fig. 10에 나타난 바와 같이 낮은 S(a) 농도에서는 큰 값을 가지나 점차로 S(a) 농도가 증가함에 따라 작아지고 있는데 이는 S(a)에 의한 이 반응에 있어서의 피독 현상이 S(a)가 전 활성점에 무작위적으로 영향을 미치는 비선택적인 것이 아니라 특정 활성점에 우선적

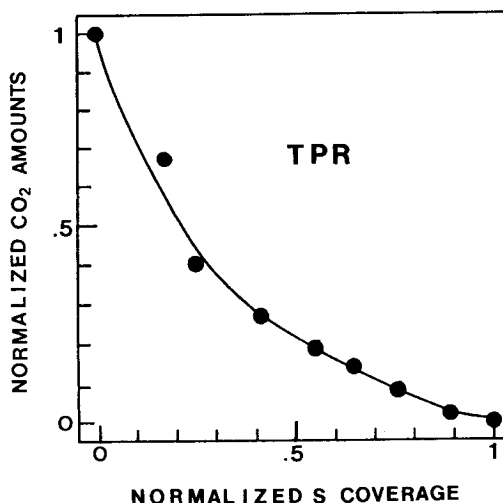


Fig. 10. Temperature programmed CO₂ formation rate as a function of the amount of preadsorbed S. The mole ratio of CO to NO is 1.16 and Pt is exposed to 3L.

으로 영향을 미치는 선택적인 경향을 띠기 때문으로 판단된다. 한편, 탈착피크 온도의 S(a) 농도에 따른 변화는 S(a)의 island 형성사실과 잘 일치하고 있다.

Fig. 11은 Pt 위에서 CO와 NO가 반응하고 있는 계에 2×10^{-8} torr의 H₂S를 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 K이었다. 시료의 온도에 관계없이 H₂S의 도입에 의하여 반응활성은 일정시간이 지나면 영으로 떨어지며, 반응활성의 지속시간은 온도에는 관계없이 초기활성에 비례하여 증가한다. 한편, H₂S의 도입을 중지하여도 반응활성의 회복이 전혀 일어나지 않았는데, 이러한 사실로부터 CO와 NO와의 반응에 있어서 S에 의한 피독은 약 700 K까지 완전하게 일어나며 비가역적인 현상임을 알 수 있었다.

CO, NO의 흡착 및 반응에 미치는 S의 영향에 관한 일련의 실험결과를 간단히 도식화하여 Scheme 1에 나타내었다. S에 의한 영향은 구조적인 것과 전자적인 것 두 가지로 나눌 수 있다. 구조적으로 S는 활성점을 차단하여 반응물의 흡착을 방해하며, 전자적으로는 반응물의 흡착 에너지를 감소시킨다. 또한 이 두 가지의 복합적인 영향에 의하여 NO의 분해반응

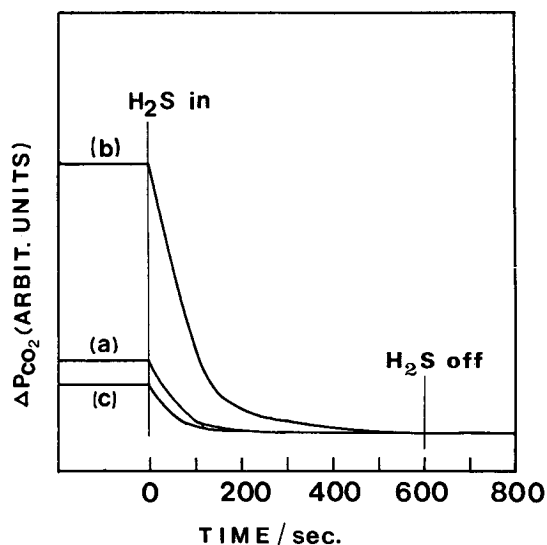
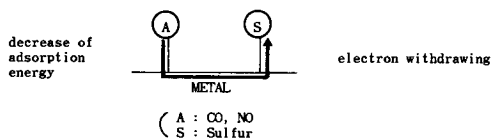


Fig. 11. The change of activity for the reaction between NO and CO after introducing 2×10^{-8} torr H_2S at time zero as a function of time. The mole ratio of CO/NO is 2.5 and the total pressure in the system is 2×10^{-7} torr. And the temperature of the sample is (a) 420 K, (b) 560 K, and (c) 715 K.

○ Geometric effect

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

○ Electronic effect (long-ranged)



○ Geometric + Electronic effect

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

Scheme 1. The effects of S on CO, NO adsorption and reaction between two reactants.

및 CO_2 생성반응이 방해될 받게 된다. 즉, 반응에 필요한 활성점의 양상분이 S(a)에 의하여 파괴된다.

4. 결 론

1. S의 열탈착 스펙트럼들 상에서 800 K 이하의 온도에서 탈착하는 S는 반응활성에는 큰 영향을 미치지 못하며, 800 K 이상에서 탈착하는 S는 원자 상태의 것으로서 반응활성에 직접적인 영향을 미쳤다.
2. S(a)는 Pt 표면에 island를 형성하려는 경향을 보였다.
3. CO와 NO의 흡착에 미치는 S(a)의 전자적인 영향은 먼거리 상호작용의 경향을 나타내었다.
4. CO와 NO의 반응은 S(a)에 의하여 선택적으로 피독되었다.

감사의 말

본 연구는 서울대학교 대학발전기금 중 대우학술연구비의 지원을 받아 이루어진 것입니다.

참 고 문 헌

1. J. L. Gland, R. J. Madix, R. W. McCabe, and C. DeMaggic, *Surface Sci.*, **143**, 46(1984).
2. E. L. Hardegree, P. Ho, and J. M. White, *Surface Sci.*, **165**, 488(1986).
3. M. Trenary, K. J. Uram, and J. T. Yates, Jr., *Surface Sci.*, **157**, 512(1985).
4. R. Hughes, "Deactivation of Catalysts", Academic Press, London, Chap. 5, 1986.
5. J. Oudar and H. Wise(eds.), "Deactivation and Poisoning of Catalysts", Marcel Dekker, New York, Chap. 1, 1985.
6. G. Ertl and J. Küppers, "Low Energy Electrons and Surface Chemistry", Springer-Verlag, Berlin, 1974.
7. J. Billy and M. Abbon, *Surface Sci.*, **146**, L525 (1984).
8. K. Hayek, *Surface Sci.*, **152/153**, 419(1985).
9. G. E. Gdowski and R. J. Madix, *Surface Sci.*, **115**,

- 524(1982).
10. H. P. Bonzel and R. Ku, *J. Chem. Phys.*, **58**, 4617 (1973).
 11. C. M. Pracier, Y. Berthier, and J. Oudar, *Surface Sci.*, **130**, 229(1983).
 12. W. Heegeman, K. H. Meister, E. Bechtold, and K. Hayek, *Surface Sci.*, **49**, 161(1975).
 13. Y. S. Park, W. Y. Lee, and H. -I. Lee, *Korean J. Chem. Eng.*, **2**, 75(1985).
 14. Y. S. Park and H. -I. Lee, *J. KICChE.*, **23**, 79(1985).
 15. G. Nickless(ed.), "Inorganic Sulphur Chemistry", Elsevier, Amsterdam, p. 247, 1968.
 16. Y. Berthier, Y. Perdereau, and J. Oudar, *Surface Sci.*, **36**, 225(1973).
 17. A. Q. Contractor and H. Lal, *J. Electroanal. Chem.*, **96**, 175(1979).
 18. R. Jayaram, A. Q. Contractor, and H. Lal, *J. Electroanal. Chem.*, **87**, 225(1978).
 19. P. A. Thiel, R. J. Behm, P. R. Norton, and G. Ertl, *Surface Sci.*, **121**, 553(1982).
 20. R. J. Behm, P. A. Thiel, P. R. Norton, and G. Ertl, *J. Chem. Phys.*, **78**, 7437(1983).
 21. P. A. Thiel, R. J. Behm, P. R. Norton, and G. Ertl, *J. Chem. Phys.*, **78**, 7448(1983).
 22. H. Steininger, S. Lehwald, and H. Ibach, *Surface Sci.*, **123**, 264(1982).
 23. T. T. A. Nguyen and R. C. Cinti, *Surface Sci.*, **68**, 566(1977).
 24. M. Abon, "Metal-Supported and Metal-Additive Effects in Catalysis", Imelik(ed.), Elsevier, Amsterdam, p. 269, 1982.