

다결정 니켈 표면에서의 CO와 O₂의 공동흡착

李津甫* · 夫眞效[†] · 金禹鏞[‡] · 安靈善

성균관대학교 이과대학 화학과

[†]한국화학연구소 박막재료실

[‡]대림엔지니어링주식회사 기술연구소

(1993. 10. 25 접수)

Coadsorptions of Carbon Monoxide and Oxygen on Polycrystalline Nickel Surface

Soon-Bo Lee*, Jin-Hyo Boo[†], Woo-Sub Kim[‡], and Woon-Sun Ahn

Department of Chemistry, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea

[†]Thin Film Materials Laboratory, KRICT, Taejeon 305-606, Korea

[‡]Research & Development Division, Daelim Engineering Co., Ltd.,

Seoul 150-010, Korea

(Received October 25, 1993)

요 약. 상온에서 다결정 니켈 표면에서의 CO와 산소의 공동흡착을 XPS를 이용하여 연구하였다. 산소가 미리 흡착된 다결정 니켈 표면에서의 CO 흡착은 다음의 세 단계로 일어나고 있음을 발견하였다. 즉 초기의 낮은 CO 노출량에서는 니켈 표면에 미리 흡착된 산소와 CO가 일부 반응하여 CO₂가 형성되어 CO₂로 탈착하며, CO 노출량이 점차적으로 증가함에 따라 CO가 산소와 공동흡착을 일으키며, CO 노출량이 높아지면 미리 흡착된 산소의 양이 작을수록 더 많은 CO가 흡착됨을 관측하였다. 이것은 니켈 표면에 미리 존재하는 산소의 덮임율이 증가함에 따라 CO의 점착율이 감소하고 동시에 CO의 상대적인 흡착자리가 감소하기 때문으로 해석하였다. 한편 CO가 미리 흡착된 다결정 니켈 표면에 산소를 흡착시키면 산소 노출량이 낮을 때는 미리 흡착된 CO가 산소의 흡착을 저해하며, 산소 노출량이 증가하면 CO가 해리흡착되고, 이와 동시에 산소가 니켈 표면에서 해리흡착되어 NiO층을 빠른 속도로 형성함을 관측하였다. CO의 해리흡착은 흡착된 CO와 기체상의 O₂의 충돌에 의한 에너지 전이 때문인 것으로 해석된다.

ABSTRACT. The coadsorption of carbon monoxide and oxygen on polycrystalline nickel surface has been studied using XPS at the room temperature. The adsorption of CO on the nickel surface precovered partially with oxygen is found to take place by the following steps: The CO molecules react with the preadsorbed oxygen atoms to liberate CO₂ gas at the initial stage of low CO exposures, and they are coadsorbed gradually with the increasing CO exposures. The extent of coadsorption at the higher CO exposures is found to decrease with the increasing degree of oxygen preadsorption. This finding is explained in terms of the reduced adsorption site for CO as a consequence of oxygen preadsorption. The CO molecules preadsorbed on the nickel surface inhibited the adsorption of O₂ molecules. The increase of oxygen exposure led to the dissociation of preadsorbed CO, and the NiO layers were formed concurrently. The dissociation was rendered to arise from an oxygen-to-CO energy transfer.

서 론

전이금속 표면에서의 CO의 흡착 및 탈착 그리고

산소와의 공동흡착에 관한 연구는 CO의 산화촉매 반응을 이해하는데 대단히 중요하기 때문에 지금

까지 많은 연구가 수행되었다¹⁻³.

산소가 미리 해리흡착된 전이금속 표면에 CO가 흡착될 때는 표면의 상변화가 일어나면서 공동흡착이 일어난다고 알려져 있다⁴⁻¹². R. L. Park 등은 (1×2)O-Ni(110) 표면에 CO를 흡착할 때 (1×3)O 구조로 상변화되면서 O(ad)와 CO(ad)가 공동흡착된다고 발표하였다⁴. 또한 (2×2)O-Ni(111) 표면에서의 CO의 흡착에 관한 G. Ertl 등의 연구결과에 의하면 O(ad)와 CO(ad)는 Ni(111) 표면에서 균일한 조성으로 단일상을 이루며 높은 온도로 가열되었을 때 CO₂로 탈착된다고 보고하였다⁵. 그리고 산소가 미리 해리흡착된 Pd 표면에서의 CO의 흡착은 흡착된 산소에 의해서 형성된 섬(island)속에서 일어나며, CO의 덮임율이 증가했을 때 CO(ad)-Pd-O(ad) 복합체(complex)가 형성된다고 알려져 있다⁹. 그리고 이 흡착된 CO(ad)와 O(ad)는 반응하여 CO₂(g)가 생성된다⁷⁻⁹. 또한 이러한 CO의 산화는 Pt 표면에서 현저하게 잘 일어난다고 보고되고 있다^{10,11}.

그러나 CO가 미리 흡착된 전이금속 표면과 산소의 상호작용에 관한 연구는 지금까지 많이 수행되지 않았다. Ni(110)과 Ni(100) 표면에 일정량의 CO를 미리 흡착시키고 난 뒤에 산소를 흡착시키면 흡착된 CO가 흡착되는 산소와 반응하면서 CO₂로의 탈착이 우선적으로 일어나며, 계속해서 산소의 흡착이 일어난다고 보고되어 있다^{4,5}. 그리고 Pt(100) 표면에 미리 흡착된 CO와 흡착되는 산소와의 반응속도는 미리 산소가 흡착된 Pt(100) 표면에 CO가 흡착되는 경우보다는 현저하게 느리다고 알려져 있다¹⁰.

따라서 본 연구에서는 300 K 온도에서 다결정 니켈 표면에 미리 흡착된 산소와 흡착되는 CO의 상호작용 및 미리 흡착된 CO와 흡착되는 산소와의 상호작용을 XPS와 사중극 질량분석기 등을 이용하여 보다 더 구체적으로 연구하려고 하였다.

실 험

본 실험은 사중극 질량분석기(영국 VG사 제품, 100 amu)와 XPS 시스템(ESCA-750, 일본 Shimadzu사 제품)이 부착된 초고진공 용기내에서 수행하였으며, X-선 광원으로는 Mg-K_α(1253.6 eV)를 사용하였다. 흡착제로는 순도가 99.95%인 다결정 니켈(일본 Fruchi 화학연구소 제품, 직경: 6 mmφ, 두께:

0.4 mm)을 사용하였으며, 깨끗한 표면은 아르곤 이온 스퍼터링(sputtering)과 높은 온도에서 산소로 직접 산화시키는 화학반응법을 반복 병용하여 얻었으며, 깨끗한 표면이 얻어졌는지의 여부는 XPS로 확인하였다. 이에 대한 상세한 내용은 이전의 실험방법과 같다^{13,14}. 흡착질로 사용한 CO 기체(일본 Seitetsu사 제품)는 순도가 99.95%였으며, 산소기체(미국 Matheson사 제품)는 순도가 99.99%로서 더 이상 정제하지 않고 사용하였다.

실험은 300 K에서 깨끗하게 처리된 니켈 표면위에 CO와 산소기체를 1×10⁻⁸~1×10⁻⁷ torr의 압력 범위에서 일정한 시간 동안 측정실로 주입한 후 측정실의 진공도가 충분히 떨어진 뒤에 XPS를 가지고 표면의 흡착종을 확인하였으며, 아울러 실험 중 생성되는 CO₂ 및 다른 잔류기체의 부분압력은 사중극 질량분석기를 가지고 측정하였다. 또한 각 XPS 스펙트럼들의 결합에너지는 Ag 3d_{5/2}(367.9 eV)와 Au 4f_{7/2}(83.8 eV) 그리고 Cu 2p_{3/2}(932.4 eV) 봉우리를 기준으로 하여 검정(calibration)하여 얻었다.

그리고 니켈 표면에 흡착상태로 존재하는 CO(ad), O(ad), C(ad)의 덮임율은 다결정 니켈 표면에서의 CO 및 산소흡착에 관한 이전의 실험결과로부터 구하였으며, 이에 대한 상세한 내용은 이전의 논문에 이미 기술되었다^{13,14}.

결과 및 고찰

산소가 미리 흡착된 다결정 니켈 표면에서의 CO 흡착. 300 K에서 다결정 니켈 표면위에 13.5 L의 산소(θ₀=0.43)를 미리 흡착시키고, CO 기체를 3.0×10⁻⁸ torr의 압력에서 일정한 시간씩 노출시킨 후 XPS로 얻은 C 1s와 O 1s 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. "카바이드형" 탄소에 기인하는 283.3 eV의 C 1s와 산소의 해리흡착에 기인된 530.2 eV의 O 1s 그리고 분자상태로 흡착된 CO(ad)에 기인된 285.5 eV의 C 1s와 531.5 eV의 O 1s를 측정하여 표면에 흡착된 화학종의 상태를 해석하였다. Fig. 1의 XPS 스펙트럼에는 산소분자가 해리흡착된 원자상태 산소에 기인한 530.2 eV의 O 1s 봉우리와, 니켈 본체로부터 확산된 "카바이드형" 탄소에 기인된 283.3 eV의 C 1s 봉우리가 공존하고 있다. 이러한 결과는 이전에 발표된 다결정 니켈 표면에서의 산소흡착

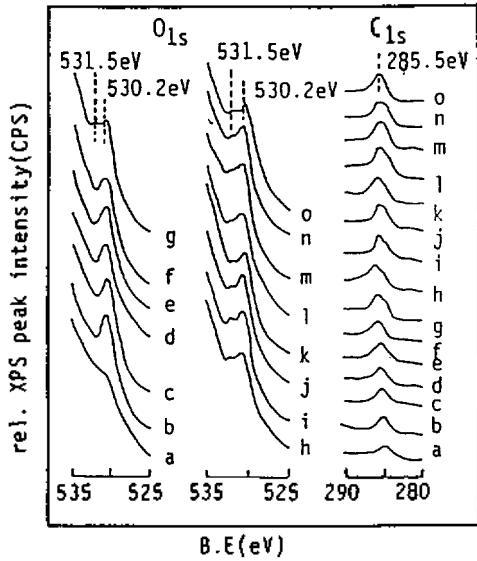


Fig. 1. O 1s and C 1s XPS spectra of oxygen covered (0.43 monolayer) nickel, obtained as a function of CO exposure at 300 K: (a) clean, (b) 13.5 L O₂, (c) 0.5 L CO, (d) 1 L CO, (e) 2 L CO, (f) 3 L CO, (g) 5 L CO, (h) 7 L CO, (i) 10 L CO, (j) 13 L CO, (k) 15 L CO, (l) 17 L CO, (m) 20 L CO, (n) 25 L CO, (o) 30 L CO.

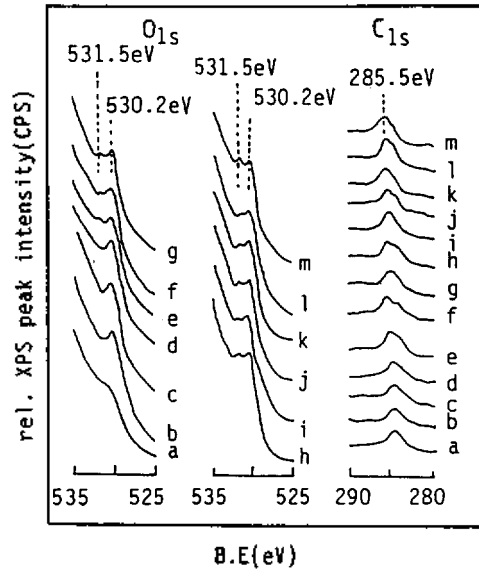


Fig. 2. O 1s and C 1s XPS spectra of oxygen covered (0.26 monolayer) nickel, obtained as a function of CO exposure at 300 K: (a) clean, (b) 8 L O₂, (c) 0.5 L CO, (d) 1 L CO, (e) 2 L CO, (f) 3 L CO, (g) 5 L CO, (h) 10 L CO, (i) 15 L CO, (j) 20 L CO, (k) 25 L CO, (l) 30 L CO, (m) 40 L CO.

연구결과와 일치한다⁴. 5 L 이하의 낮은 CO 노출량에서는 분자상태로 흡착된 CO(ad)에 기인하는 285.5 eV의 C 1s와 531.5 eV의 O 1s 봉우리가 나타나지 않았다. 이 봉우리들은 CO의 노출량이 5 L가 되었을 때부터 나타나기 시작하여 10 L까지는 점진적으로 증가하였으며 10 L 이상에서는 일정하게 유지되었다. 한편 산소의 해리흡착에 기인된 530.2 eV의 봉우리는 5 L까지는 뚜렷하게 감소함을 보였다. 이것은 5 L 이하의 CO 노출량에서는 니켈 표면에 미리 흡착된 산소가 CO(ad)와 반응하여 CO₂를 형성하여 CO₂로 탈착되며, 5 L 이상의 노출량에서는 산소와 CO(ad)가 공동흡착하고 있음을 암시한다. CO를 노출하는 동안 사중극 질량분석기의 질량 44 봉우리를 관측한 결과는 이러한 추측을 입증하고 있다. 즉, 약 5 L의 CO 노출량까지는 CO₂의 부분압력이 증가하였으나 그 이후의 노출량에서는 오히려 감소하며 10 L 이후에는 일정하게 유지되었다. 이러한 결과는 이전의 실험결과와 잘 일치하고 있다^{4,6}.

산소의 덮힘율이 $\theta_0=0.43$ 보다 낮은 경우에도 비슷한 결과들이 얻어졌다. Fig. 2와 3은 산소의 덮힘

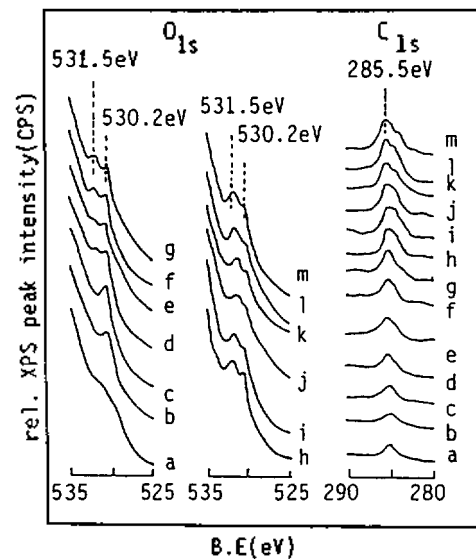


Fig. 3. O 1s and C 1s XPS spectra of oxygen covered (0.15 monolayer) nickel, obtained as a function of CO exposure at 300 K: (a) clean, (b) 3 L O₂, (c) 0.5 L CO, (d) 1 L CO, (e) 2 L CO, (f) 3 L CO, (g) 5 L CO, (h) 7 L CO, (i) 10 L CO, (j) 15 L CO, (k) 20 L CO, (l) 25 L CO, (m) 30 L CO.

율이 각각 $\theta_0=0.26$ 과 $\theta_0=0.15$ 인 경우에 있어서 얻어진 XPS 결과들이다. Fig. 2에서 보면 $\theta_0=0.26$ 인 경우에는 CO(ad)와 O(ad)의 공동흡착은 3 L 이후에서부터 일어나고 있으며, CO의 흡착량은 $\theta_0=0.43$ 인 경우에서 보다 증가함을 알 수 있다. 그리고 $\theta_0=0.15$ 인 경우에는 약 1 L의 적은 CO 노출량에서도 CO(ad)와 O(ad)가 공동흡착하고 있으며 CO의 흡착량은 $\theta_0=0.26$ 인 경우보다 더 증가함을 알 수 있다(Fig. 3). 이러한 결과는 산소가 미리 흡착하고 남은 니켈 표면의 빈자리에 CO가 용이하게 흡착할 수 있음을 의미한다. 결국 미리 흡착된 산소의 덮힘율이 $\theta_0=0.15$, 0.26 그리고 0.43으로 증가하면 CO(ad)와 O(ad)의 공동흡착하기 시작하는 CO의 노출량도 이에 따라 1 L, 3 L로 증가하고 아울러 CO(ad)의 최대 덮힘율이 감소한다. 이는 니켈 표면에 존재하는 산소의 덮힘율이 증가함에 따라 CO의 상대적인 흡착자리가 감소하게 되어 결과적으로 CO의 흡착속도가 낮아짐에 기인한다고 볼 수 있다. 또한 흡착에너지의 관점에서 설명할 수 있다. 산소는 전기음성도가 대단히 크므로 산소가 해리흡착되면 음전하를 띄게 될 것이며 니켈 표면의 *d*-전자띠의 전하밀도가 감

소하게 될 것이다. 이에 의해 니켈의 *d*-전자띠로부터 CO의 $2\pi^*$ 궤도함수로의 전하이동, 즉 역제공에 의한 역결합이 약해짐으로써 흡착에너지가 감소하게 될 것으로 볼 수 있다. 또한 두 화학종 O(ad)와 CO(ad)의 상호반발작용은 CO의 흡착에너지를 부가적으로 감소시킬 것이다. 이러한 CO의 흡착에너지의 감소는 흡착속도의 감소현상으로 나타날 것이다.

CO가 미리 흡착된 다결정 니켈 표면에서의 산소 흡착

300 K에서 다결정 니켈 표면위에 4.4 L의 CO ($\theta_{CO}=0.5$)를 미리 흡착시키고 산소기체를 3.0×10^{-8} torr의 압력으로 일정한 시간씩 노출시킨 후에 XPS로 얻은 C 1s와 O 1s 스펙트럼들을 Fig. 4에 나타내었고, 이들의 상대적인 세기를 산소의 노출량의 함수로 Fig. 5에 도시하였다. 니켈 표면에 0.5 단분자층의 CO를 흡착시켰을 때 얻어진 C 1s와 O 1s 스펙트럼에는 분자상태로 흡착된 CO(ad)에 기인된 285.5 eV의 C 1s와 531.5 eV의 O 1s 봉우리가 뚜렷하게 나타나고 있으며 283.3 eV의 위치에는 니켈 본체로부터 확산된 "카바이드형"의 탄소에 기인된 C 1s 봉우리가 285.5 eV에 위치한 C 1s 봉우리의 어깨(shoulder)로 나타나고 있다. 이것은 이전에 발표된 결과와 일치하고 있다^{13,15}. 이 표면에 3.0×10^{-8} torr의 산소압력하에서 단계적으로 산소의 노출량을 증가시켰을 때 약 3 L까지는 C 1s와 O 1s의 봉우리의

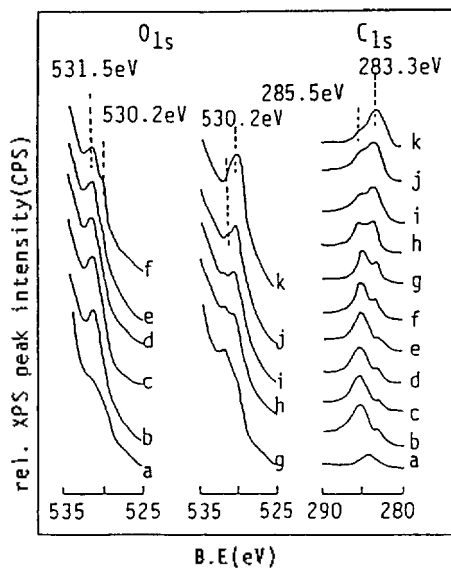


Fig. 4. O 1s and C 1s XPS spectra of CO covered (0.5 monolayer) nickel, obtained as a function of oxygen exposure. (a) clean, (b) 4.4 L CO, (c) 0.5 L O₂, (d) 1 L O₂, (e) 2 L O₂, (f) 3 L O₂, (g) 5 L O₂, (h) 10 L O₂, (i) 15 L O₂, (j) 20 L O₂, (k) 25 L O₂.

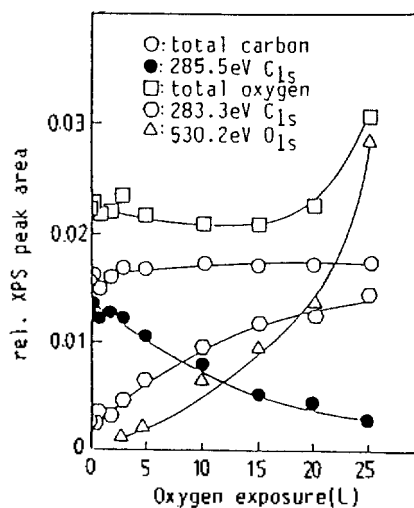


Fig. 5. Changes in XPS peak intensity as a function of oxygen exposure at 300 K.

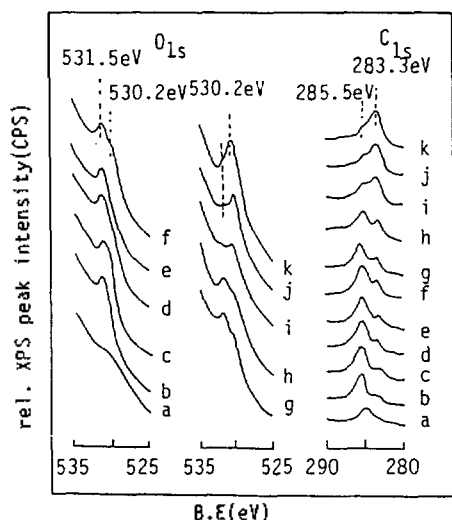


Fig. 6. O 1s and C 1s XPS spectra of CO covered (0.25 monolayer) nickel, obtained as a function of oxygen exposure at 300 K. (a) clean, (b) 2.16 L CO, (c) 0.5 L O₂, (d) 1 L O₂, (e) 2 L O₂, (f) 3 L O₂, (g) 5 L O₂, (h) 10 L O₂, (i) 15 L O₂, (j) 20 L O₂, (k) 25 L O₂.

세기에 변화가 없었다. 이것은 미리 흡착된 CO(ad)는 산소의 해리흡착을 저해(inhibit)하고 있음을 나타내고 있으며, 이러한 결과는 CO의 흡착자리와 해리된 산소의 흡착자리가 거의 일치하고 있음을 암시한다. 한편 산소가 미리 흡착한 표면에서는 CO의 흡착이 방해 받는다. 이러한 사실은 Ni 표면에서 CO와 산소의 흡착자리가 거의 일치함을 간접적으로 증명하고 있다. 또한 단결정 Ni(111) 표면에 CO와 O₂의 공동흡착에 관한 연구결과도 위의 사실과 일치한다. (2×2)O-Ni(111) 표면에 흡착된 CO는 Ni(111) 표면에 해리된 산소와 함께 균일한 조성으로 단일상을 이루며, CO의 흡착에너지가 두 흡착종의 반발작용에 의해서 약 4 kcal/mol 감소할 뿐이다⁶. 3 L 이상의 산소 노출량부터는 분자상태로 흡착된 CO(ad)에 기인된 285.5 eV의 C 1s와 531.5 eV의 O 1s 봉우리의 세기가 점차적으로 감소하는 반면에 CO(ad)의 해리흡착에 기인된 283.3 eV의 C 1s와 530.2 eV의 O 1s 스펙트럼 봉우리의 세기가 증가하고 있다. 15 L 이상의 산소 노출량에서는 노출량이 증가함에 따라 283.3 eV의 C 1s 봉우리의 세기는 일정하게 유지된다. 그러나 530.2 eV의 O 1s 봉우리는 급격하게 증가한다. CO가 0.25 단분자층으로 미리 흡착된 니켈

표면과 산소의 상호작용의 경우에도 위의 결과와 비슷한 결과를 얻을 수 있었다. Fig. 6은 CO의 덮힘율이 0.25인 경우에 얻어진 XPS 결과이다. 그림에서 보면 산소 노출량(약 5 L 이상)이 증가함에 따라 분자상태로 흡착된 CO(ad)에 기인된 285.5 eV의 C 1s 봉우리가 감소하고 있으며, 동시에 해리흡착에 기인된 283.3 eV의 C 1s와 530.2 eV의 O 1s 봉우리들은 증가하고 있다. 그리고 약 10 L 이상의 산소 노출량에서는 NiO 형성에 기인한 530.2 eV의 O 1s 봉우리만이 급격하게 증가함을 알 수 있다.

0.25와 0.5 단분자층의 CO가 흡착된 Ni 표면에 각각 5 L와 3 L 이상의 산소를 노출하면 미리 흡착된 분자상태의 CO에 기인된 285.5 eV의 C 1s와 531.5 eV의 O 1s 봉우리가 감소하며 이와 함께 해리흡착에 기인된 283.3 eV C 1s와 530.2 eV의 O 1s 봉우리가 증가함은 매우 흥미롭다. 이것은 기체상의 산소에 의해서 흡착된 CO(ad)가 Ni 표면에서 해리한다는 사실을 보여준다. IR과 HREELS 등의 연구결과에 의하면 CO는 니켈 원자 위에(on-top site) 또는 2개 이상의 니켈 원자 사이의 자리(bridge site)에 수직으로(end-on) 흡착되고^{15,20,21}, 그리고 최근의 ESDIAD 등을 이용한 연구결과에 의하면 Ni(110) 표면에 흡착된 CO는 19° 이상 기울어져 있음을 밝혀지고 있다²²⁻²⁴. 이러한 기하학적인 CO의 흡착모형에 의거 O₂가 O(ad)와 충돌할 때 기체상 산소의 열운동에너지(kT) CO 분자의 진동에너지를 전이될 수 있다고 볼 수 있으며, 이때 흡착된 CO(ad)의 산소가 니켈 표면과 작용하고 있다면 분자상태로 흡착된 CO(ad)가 해리흡착하게 될 것으로 기대할 수 있다.

이러한 충돌에너지의 전이에 의한 해리흡착 모델에 의거 노출압력이 증가하면 O₂ 기체와 흡착된 CO간의 충돌확률이 증가할 것이고, 따라서 CO(ad)의 해리흡착도 쉽게 일어나게 될 것으로 볼 수 있다. 결국 노출압력이 증가하면 CO(ad)의 해리흡착은 유리하게 일어날 것이라고 기대할 수 있다. D. W. Goodman 등^{16,17}은 Ni(100) 표면이 1~2 torr의 높은 CO 압력으로 노출되었을 때 카바이드형 탄소가 형성되며 이것은 Fischer-Tropsch 반응의 활성화된 화학종이라고 보고하였다. Tracy¹⁸와 Erley 등¹⁹의 실험결과에 의하면 꺾어짐(kink) 또는 계단(step) 등의 결함자리에서 CO(ad)의 해리흡착이 유리하게

일어난다. 그러한 자리에서는 $CO(ad)$ 해리흡착시의 활성화에너지가 비교적 낮기 때문이다. 이러한 결과 평편한 표면보다는 꺾여지거나 계단형 자리에 흡착된 경우 CO의 산소가 니켈 표면과 좀 더 용이하게 작용할 것이며 따라서 낮은 압력의 산소 노출에서도 해리흡착 반응이 쉽게 일어날 수 있을 것이라고 볼 수 있다.

결 론

상온에서 산소가 미리 흡착된 다결정 니켈 표면에 CO를 흡착시킨 결과 낮은 CO 노출량에서는 니켈 표면에 미리 흡착된 산소와 $CO(ad)$ 가 일부 반응하여 CO_2 가 형성되어 CO_2 로 탈착하며, CO 노출량이 증가함에 따라 산소와 $CO(ad)$ 가 공동흡착됨을 알 수 있었고, 이러한 공동흡착은 미리 흡착되어 있는 산소의 양이 작을 수록 낮은 CO 노출량에서 일어났다. 이는 니켈 표면에 존재하는 산소의 덮힘율이 증가함에 따라 CO의 상대적인 흡착자리가 감소함으로써 흡착속도가 감소함에 기인한다. 즉, 미리 흡착된 산소의 양이 많을 수록 산소가 CO의 흡착을 저해(inhibit)하였다.

CO가 미리 흡착된 다결정 니켈 표면에 산소를 흡착시킨 결과 산소 노출량이 낮을 때는 미리 흡착된 CO가 산소의 흡착을 저해하였으며, 이러한 결과는 미리 흡착된 산소의 결과와 비교할 때 CO와 O의 흡착자리는 일치한다고 해석할 수 있다.

산소 노출량의 증가에 따라 미리 흡착된 CO는 해리흡착하였으며, 이러한 결과는 기체상의 산소와 흡착된 CO의 충돌에 의해서 CO는 Ni 표면에서 해리한다고 설명할 수 있었다. 그러나 이에 대한 결론은 산소 대신에 불활성기체를 이용한다면 더욱 더 분명해질 것이라고 기대된다.

또한 산소 노출량이 계속해서 증가하면 산소가 니켈 표면에서 해리흡착하여 NiO 층이 급격하게 형성된다는 일반적인 사실을 관찰할 수 있었다.

본 연구는 1992년도 학술진흥재단 학술연구조성비 지원에 의해서 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. T. Engel and G. Ertl, *Adv. Cat.*, **28**, 1 (1979).

2. D. A. King and D. P. Woodruff, "The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalyst", Vol. 4, Elsevier Scientific, New York, U.S. A., 1982.
3. J. R. Anderson and M. Boudart, "Catalysis", Vol. 4, Springer-Verlag, Berlin, West Germany, 1983.
4. R. L. Park and H. E. Farnsworth, *J. Chem. Phys.*, **40**, 2354 (1964).
5. R. L. Park and H. E. Farnsworth, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2351 (1965).
6. H. Conard, G. Ertl, J. Kuppers, and E. E. Latta, *Surf. Sci.*, **57**, 475 (1976).
7. H. Conard, G. Ertl, J. Kuppers, and E. E. Latta, *Surf. Sci.*, **76**, 323 (1978).
8. J. Goschnick, M. Grunze, J. Loboda, and J. H. Blorek, *Surf. Sci.*, **189/190**, 137 (1987).
9. E. M. Stuve, R. J. Madix, and C. R. Brundle, *Surf. Sci.*, **146**, 155 (1984).
10. R. J. Behm, P. A. Thiel, P. R. Norton, and P. E. Bidner, *Surf. Sci.*, **85**, 143 (1984).
11. C. T. Vampbell, G. Ertl, J. Kuppers, and J. Segner, *J. Chem. Phys.*, **73**, 5862 (1986).
12. V. Matolin and E. Gillet, *Surf. Sci.*, **166**, L115 (1986).
13. J.-H. Boo and W.-S. Ahn, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **9** (6), 388 (1988).
14. S.-B. Lee, J.-H. Boo, and W.-S. Ahn, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **8**(5), 358 (1987).
15. W. Erley, H. Wagner, and H. Ibach, *Surf. Sci.*, **80**, 612 (1979).
16. D. W. Goodman, R. D. Kelly, T. Madey, and J. T. Yates, *J. Cat.*, **63**, 226 (1980).
17. D. W. Goodman, R. D. Kelly, T. Madey, and J. T. Yates, *J. Cat.*, **64**, 479 (1980).
18. J. C. Tracy, *J. Chem. Phys.*, **56**, 2736 (1972).
19. W. Erley and H. Wagner, *Surf. Sci.*, **74**, 333 (1978).
20. S. Anderson, *Solid State Commun.*, **21**, 75 (1977).
21. R. G. Tobin, S. Chiang, P. A. Thiel, and P. L. Richards, *Surf. Sci.*, **140**, 393 (1984).
22. M. D. Alvey, M. J. Dresser, and J. T. Yates, Jr., *Surf. Sci.*, **165**, 477 (1986).
23. K. J. Uram, L. Ng, and J. T. Yates, Jr., *Surf. Sci.*, **177**, 253 (1986).
24. L. Surnev, Z. Xu, and J. T. Yates, Jr., *Surf. Sci.*, **201**, 1 (1988).