

진공하에서의 승온열탈착기술

고 병 열 · 최 기 혁 · 이 호 인

서울대학교 공과대학 공업화학과
(1993년 12월 20일 접수)

Temperature-Programmed Desorption under Vacuum Condition

Byoung-Youl Cuh, Ki-Hyouk Choi, and Ho-In Lee

Dept. Chem. Tech., Seoul Nat'l Univ., Seoul 151-742, Korea
(Received December 20, 1993)

요 약 : 승온열탈착기술(temperature-programmed desorption, TPD)은 촉매의 특성을 연구하는데 매우 유용한 실험 방법이다. 일반적으로 상압하에서 수행되는 것이 대부분인데, 근래에 진공조건에서 분말상의 촉매에 대한 TPD실험을 통하여 매우 중요한 결과들이 많이 발표되고 있다. 본 논문에서는 진공하에서의 TPD실험결과의 해석 및 실험법이 간략하게 소개된다.

Abstract: Temperature-programmed desorption method is a very useful technique for the research of heterogeneous catalysts. In most cases, the experimental condition is atmospheric. However, recently TPD experiments under vacuum conditions using powder catalysts give lots of very important results that can't be obtained otherwise. In this paper, the interpretation method of TPD results and the experimental technique under vacuum conditions are introduced briefly.

1. 서 론

현대의 화학공업에서 촉매는 매우 중요한 위치를 차지하고 있다. 많은 연구자들은 기존의 촉매보다 활성과 내구성이 뛰어난 새로운 촉매를 개발하기 위하여 많은 노력을 기울여 왔다. 하지만 현재 사용되고 있는 촉매들의 대부분은 과학적인 접근법으로부터 개발되었다기 보다는 많은 시행착오를 거친 후에 실제 반응에 사용되었는데, 이러한 시행착오에 의한 신촉매의 개발은 그 비용의 증가로 말미암아 벽에 부딪치고 있다. 따라서 수많은 촉매가능 물질들 중 실제 사용 가능한 촉매를 선별하기 위하여 많은 연구가 이루어지고 있고, 이런 연구가 이전의 연구와 다른 점은 과학적이고 체계적인 접근방법을 사용하고 있다는 것이다. 촉매연구에서의 이러한 새로운 경향은 실험기

기 및 방법의 개선·발전에 힘입은 바 크다. 따라서 보다 효율적인 촉매연구는, 촉매의 성질을 자세히 규명할 수 있는 실험방법의 개발과 동의어처럼 여겨지고 있으며, 서로간의 구분 또한 애매해지고 있는 실정이다.

본 논문에서는 촉매의 성질을 규명하는데 매우 유용하면서도 방법이 간단하여 대부분의 촉매 연구자들이 사용하고 있는 승온열탈착기술(temperature-programmed desorption, TPD) 중 진공하에서의 TPD에 대하여 논의한다. 앞부분에서는 실험결과의 해석에 대하여 기술하고, 후반부에서는 실험시 문제점과 해결방법 및 최신의 실험법에 대하여 기술한다. 진공하에서의 TPD 실험에서 주로 사용되는 시료는, 잘 정의된 금속 단결정 또는 다결정인데, 최근에는

분말상의 촉매도 시료로 사용하기 시작하여 매우 유용한 실험결과들을 제시하고 있다.

2. TPD 실험결과와 해석방법

승온열탈착기술(TPD)은 촉매표면에서 탈착하는 분자들의 탈착반응속도를 연구하는데 매우 유용한 기술이다. 분자의 탈착반응속도는 분자의 흡착상태 및 촉매의 표면상태와 매우 밀접한 관련이 있어 탈착반응속도의 규명으로부터 촉매의 성질에 관한 중요한 결과들을 도출해낼 수 있다. 직접적으로는, TPD곡선을 이용하여 탈착반응차수, 탈착속도상수의 지수앞인자, 표면피복률, 그리고 탈착활성화에너지 등을 구할 수 있다. 그러나, 실제로 TPD 결과를 이용하여 반응속도식의 변수들을 해석적으로 구하기는 매우 복잡하며 이 때문에 여러 가지 가정하에서 해석하는 방법들이 고안되었다.

TPD는 Arrhenius 식으로 나타내는데 이는 Polanyi-Wigner 식이라고도 불리우며[1] 다음과 같이 표현된다.

$$N(\theta) = -d\theta/dt \\ = \nu(\theta)\theta^n \exp[-E(\theta)/RT] \quad (1)$$

여기서 N 은 탈착속도이고, θ 는 흡착종의 피복률, ν 는 지수앞인자, n 은 탈착반응차수, 그리고 E 는 탈착활성화에너지이다.

TPD해석은 주로 스펙트럼상의 피크온도(T_p), 피크폭, 그리고 피크모양 등 TPD곡선으로부터 쉽게 알 수 있는 결과들을 이용하여 수행하며 여기서는 대표적인 몇 가지 방법들을 소개하기로 한다. 또한 일반적인 해석방법으로는 해석이 안 되는 특수한 경우의 TPD에 대하여 논의한다.

2.1. Redhead 방법[2]

L molecules/sec의 속도로 기체가 장치 내로 도입되고 S l/sec의 배기속도로 기체가 배기되고 있는 계가 평형에 도달하여 시료에 기체흡착이 멈추게 되면, 계내의 압력은 p_{eq} 가 되고 이때,

$$L = KSp_{eq} \quad (2)$$

라는 식을 만족하게 된다. 여기서, K 는 전환인자이다.

탈착이 진행되는 동안 탈착된 기체는 재흡착을 하지 않고, 표면에 흡착한 기체는 상호작용이 없으며,

장치벽으로의 흡착은 없다고 가정하면, 탈착할 때의 물질수지식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$AN(t) + L = KSp + KVdp/dt \quad (3)$$

여기서 A 는 시료의 면적이고, N 은 탈착속도, L 은 기체의 leaking 속도, 그리고 V 는 계의 부피를 나타낸다. 식 (2)와 (3)을 결합하고 $p^* = p - p_{eq}$ 라고 정의하면

$$dp^*/dt + p^*/\tau = aN(t) \quad (4)$$

이다. 여기서 $a = A/KV$ 이고, $\tau = V/S$ 로서 특성배기 시간 (characteristic pumping time)이라고 한다. 이 식에서 볼 때 배기속도가 작은 경우 ($\tau \rightarrow \infty$)에는 탈착속도가 압력의 시간에 대한 일차미분에 비례하게 되며, 배기속도가 큰 경우 ($\tau \rightarrow 0$)에는 탈착속도가 직접 압력에 비례함을 알 수 있다. Redhead 방법에서는 주로 배기속도가 큰 경우에 한해서 압력에 대한 온도의 그래프를 이용한다. 또한 실제 실험에서도 높은 용량의 펌프를 사용하므로 배기속도는 무한히 크다고 가정한다.

탈착반응속도식이 식 (1)과 같을 때 흡착체의 온도를 선형으로 상승시킨다면,

$$T = T_0 + \beta t \quad (5)$$

또, 피크의 정점에서 $dN(t)/dt = 0$ 이 되므로,

$$E/RT_p^2 = (\nu_1/\beta) \exp(-E/RT_p) \quad n=1 \text{ 일 때,} \quad (6a)$$

$$= (2\theta_0\nu_2/\beta) \exp(-E/RT_p) \quad n=2 \text{ 일 때,}$$

$$= (\theta_0\nu_2/\beta) \exp(-E/RT_p) \quad (6b)$$

여기서, θ_0 는 피크온도에서의 흡착종의 피복률, θ_0 는 초기온도에서의 흡착종의 피복률, 그리고 T_0 는 피크온도이다. 이차탈착의 경우 θ_0 는 θ_0 의 1/2에 해당하는 값을 갖는다. 흡착종간의 상호작용이 없다는 가정으로부터 탈착활성화에너지가 피복률에 무관하다는 가정을 이끌어낼 수 있으며, 이 가정하에서 일차탈착의 경우에는 피크온도만을 이용하여 활성화에너지를 쉽게 구할 수 있다. 단, ν_1 을 가정해야 하는데 이는 주로 금속에서의 금속격자의 진동수(IR 영역)인 10^{13} /sec로 가정한다. 그러나 $W(110)$ 표면에 CO가 흡착하는 경우에 ν_1 은 10^4 /sec까지 작을 수 있으며[3], 텅스텐의 다결정에 산소가 흡착하는 경우는 3×10^{16} /sec까지 클 수도 있다[4]. 이 ν_1 에 대한 가정을 사용하지 않는 방법으로는 식 (6a)의 적당한 변형을 통

한 다음과 같은 식을 이용한다.

$$E/RT_p + 2 = d(\log \beta) / d(\log T_p) \quad (7)$$

이 식을 이용하여 활성화에너지를 구한 다음 이를 이용하여 ν_1 을 구하기도 하지만 이 방법에서 정확한 결과를 얻기 위해서는 β 를 두 order 정도까지 변화시켜야 하는 어려움이 있다. 이차탈착인 경우에는 피크온도가 표면피복률에 의존하며 식 (6b)의 log 형태를 이용한다. 즉, $\log(\theta_0 T_p^2)$ 를 $1/T_p$ 에 대하여 도시하여 기울기인 E/R 를 구하고 식 (6b)에 대입하여 ν_2 를 구한다. 그러나, 피크온도가 표면피복률에 의존하는 결과는 이차탈착에만 적용되지는 않으며 활성화에너지가 표면피복률에 의존하는 일차탈착인 경우에도 적용될 수 있다. 이에 관해서는 뒤에서 자세히 언급할 것이다.

Redhead방법에서 탈착반응차수를 구하고자 할 때는 TPD곡선의 대칭성을 이용하는데, 여기서는 TPD곡선이 확실히 구분되는 하나의 탈착상을 갖는데 한한다. Polanyi-Wigner식의 적분형태와 식 (6a)를 결합하여 피크의 모양을 나타내는 다음과 같은 수식을 유도해 낼 수 있다.

$$\ln(N_p/N) = E/R(1/T - 1/T_p) + (T/T_p)^2 \exp[E/R(1/T - 1/T_p)] - 1 \quad (8)$$

이 식에서부터 일차탈착인 경우, TPD곡선은 피크온도를 중심으로 비대칭임을 알 수 있다. 또, Polanyi-Wigner식과 식 (6b)를 결합하면 이차탈착에 대한 TPD곡선을 얻는다.

$$N_p/N = 1/4 \{ \exp[-E/2R(1/T_p - 1/T)] + (T/T_p)^2 \exp[-E/2R(1/T - 1/T_p)] \}^2 \quad (9a)$$

이 식에서 피크온도 주위의 온도 $((T/T_p)^2 \rightarrow 1)$ 만 생각한다면 다음과 같은 대칭성을 지닌 식으로 쓸 수 있다.

$$N_p/N \cong \cosh^2[-E/2R(1/T - 1/T_p)] \quad (9b)$$

여기서 이차탈착의 경우 탈착속도곡선은 피크온도를 중심으로 비대칭임을 알 수 있다. 그러나, 비대칭이라고 해서 항상 이차탈착이라고 단정할 수 없으며 탈착활성화에너지가 피복률에 의존하는 일차탈착의 경우에도 비대칭의 탈착곡선이 나타날 수 있다. 즉, 곡선의 대칭성으로 알 수 있는 결과는 탈착반응차수와

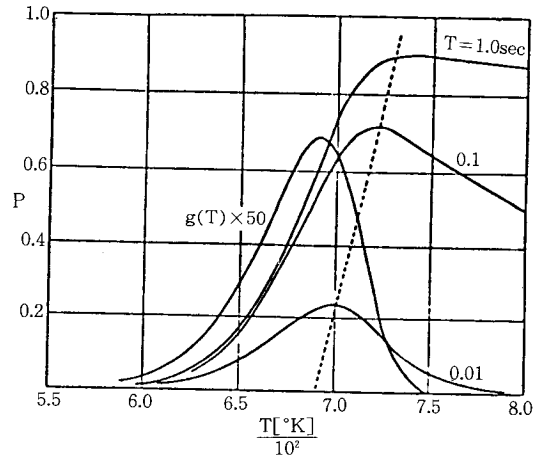


Fig. 1. Normalized pressure (P) as a function of temperature for a linear temperature sweep ($\beta = 2 \times 10^3 \text{K/sec}$). First-order reaction with $E = 35 \text{kcal/mol}$, $\nu = 10^{13} \text{sec}^{-1}$, and $T_0 = 300 \text{K}$ [2].

활성화에너지의 피복률 의존여부이지만, 이의 적용은 신중해야 한다.

한편, Redhead 방법은 배기속도가 매우 빠르다는 전제하에서 압력과 온도의 곡선을 탈착반응속도식과 연관지을 수 있었으나, 배기속도가 유한한 경우에는 앞의 식 (4)에서 언급했던 것처럼 왼쪽항 중의 하나를 무시할 수 없게 된다. 이처럼 유한 배기속도를 갖는 경우의 피크온도 (T_m)는 앞에서처럼 반응속도와 연결지을 수 있는 피크온도 (T_p)에서 이동한 값을 나타내게 되며, 이러한 차이를 보정해야 한다. 즉, 이러한 경우 식 (4)에서 τ 를 알아야 하며 $p(t)$ 를 측정하여 $N(t)$ 를 구해 낸다. 유한 배기속도를 갖는 경우 식 (4)는,

$$dP/dt + P/\tau = N(t)/\theta_0 = g(T) \quad (10a)$$

로 표현되며 P는 $p^*/p_{\infty, \max}^*$ 로서 표준화압력 (normalized pressure)이다. 여기서 $p_{\infty, \max}^*$ 는 배기속도가 0 일 때의 최대 압력변화를 뜻한다. 일차탈착의 경우에 있어서는,

$$g(T) = \nu_1 \exp[-E/RT + (\nu_1 R / \beta E) T^2 \exp(-E/RT)] \quad (10b)$$

이 되며 식 (10a)와 식 (10b)를 수치해석적으로 해

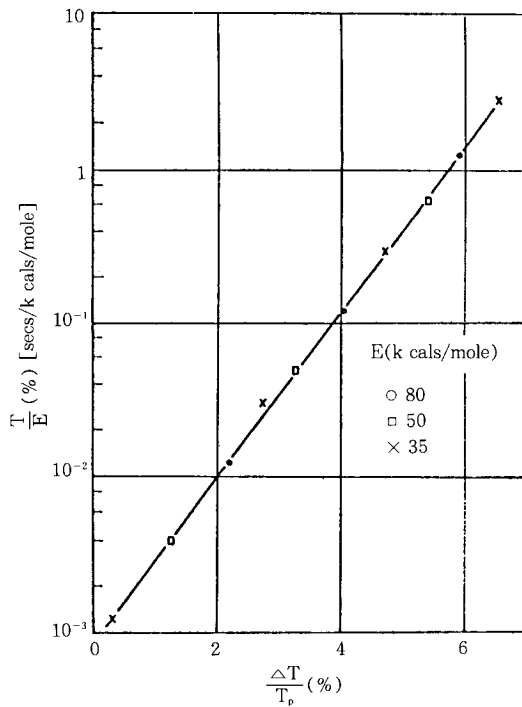


Fig. 2. Relative displacement of temperature of the pressure maximum as a function of τ/E . First-order reaction with linear temperature sweep ($\beta=50\text{K/sec}$) [2].

를 구하면, Fig. 1과 같이 온도(T)에 대한 압력(P)의 함수로 나타난다. 이 그림에서 특정배기시간(τ)을 변화시켜 가면서 곡선식을 유도해내었을 때, $P(T)$ 곡선의 극대치를 연결하면 직선이 됨을 알 수 있다. τ 가 감소할수록(배기속도가 커질수록) $P(T)$ 곡선의 피크온도(T_m)는 탈착속도곡선의 피크온도(T_p)에 접근해 가며, τ 가 증가하는 경우(배기속도가 작아지는 경우)에는 $P(T)$ 곡선의 dP/dT 가 최대되는 온도가 T_p 에 접근해 감을 알 수 있다. 이제 T_p 로부터 T_m 의 상대적인 이동폭($\Delta T/T_p = (T_m - T_p)/T_p$)을 $\log \tau$ 에 대하여 도시하게 되면 Fig. 2와 같은 직선식이 나오게 되며 측정가능한 값, T_m 을 대입하여 탈착반응속도와 직접 관련이 있는 피크온도(T_p)를 알 수 있게 된다. 유한한 배기속도에서 탈착반응차수는 $P(T)$ 곡선의 면적에서 다음과 같은 식으로 구할 수 있는데, 활성화에너지가 피복물에 의존하지 않는 경우에 사용된다. 여기서 A_1 , A_2 및 p^*_{\max} 는 각각 $P(T)$ 곡선

의 최대점으로부터 왼쪽 부분면적, $P(T)$ 곡선의 최대점으로부터 오른쪽 부분면적 및 특정배기속도에서의 최대압력변화를 뜻한다.

$$A_1/A_2 = (\theta_0/\theta_p - 1) - (\theta_0/\theta_p) (\tau p^*_{\max}/A_2) \quad (11a)$$

$$\cong 1.72 - 2.72(\tau p^*_{\max}/A_2) \quad n=1 \text{ 일 때} \quad (11b)$$

$$= 1 - 2(\tau p^*_{\max}/A_2) \quad n=2 \text{ 일 때} \quad (11c)$$

$P(T)$ 곡선에서 이차탈착의 경우와 피복물에 따라 활성화에너지가 변하는 일차탈착은 탈착이 종결되는 온도를 이용하여 구별할 수 있다. 즉, 일차탈착의 경우에는 이 온도가 초기 피복물의 변화에 무관하게 나타난다.

Redhead 방법은 피크온도(T_p)를 이용하여 반응속도식의 변수들을 구하는 방법이며 가장 널리 쓰이는 방법중의 하나이다. 그러나, 이 식을 사용하는데 있어서는 ν 를 가정해야 하며, 이를 가정하지 않는 식(7)을 사용할 경우 β 를 변화시키는데 있어서 방법적 문제가 있게 된다. 즉, β 가 작으면 장치벽으로의 흡착이나 재흡착이 중요한 역할을 하게 되어 측정된 압력값에 오차가 커지게 되고, 반면 β 가 너무 크면 시료에 온도구배가 심하게 나타나게 된다[5].

2.2. CAW 방법

Redhead 방법과 함께 가장 널리 쓰이는 방법으로, 하나의 TPD곡선만이 필요한 CAW방법이 있다. CAW는 이 해석방법을 고안한 Chan, Aris 그리고 Weinberg의 약자로서, 이 방법에서는 탈착반응차수를 알고 있으면 지수앞인자와 탈착활성화에너지를 쉽게 구할 수 있고, Fig. 3에서와 같이 탈착피크를 해석하는데 있어서 피크너비(ΔW)와 피크온도(T_p)를 이용한다.

피크너비를 이용하여 해석하는 방법은 Schmidt [6], Edwards[7] 등에 의해서 많이 연구되어져 왔으나 Schmidt[6]의 방법은 ΔW 를 T_p 에 대하여 도시하였을 때 직선식을 이룬다는 가정으로 인하여 계산이 불가능한 경우가 생기는 수가 많으며, Edwards [7]의 방법은 급수로 표현되어 있기 때문에 해석과정이 매우 복잡한 단점이 있다.

CAW 방법은 초기 피복물을 변화시킬 때의 피크의 이동여부와 피크의 대칭성여부를 이용하여 탈착반응차수를 구해 낸 후 각각의 탈착반응차수의 경우에 있어서의 ΔW 와 탈착활성화에너지, 지수앞인자와의 관계를 해석적인 식으로 표현하고 있다. 이 식은 참

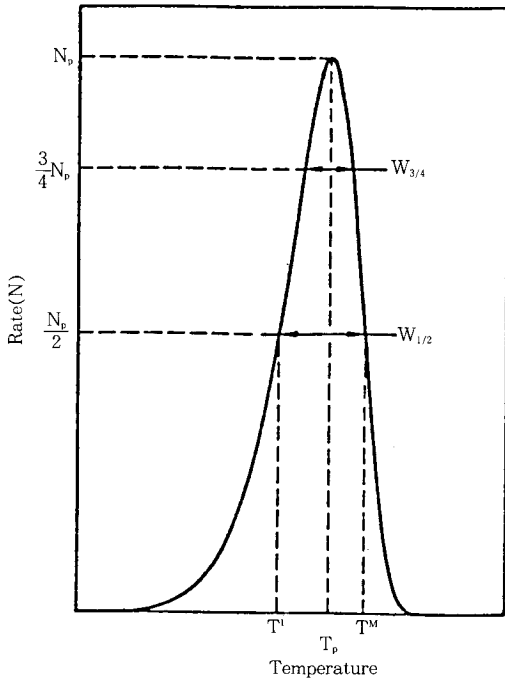


Fig. 3. Locations of peak temperature, peak amplitude, halfwidth, and three-quarter width [9].

고문헌 [5]와 [8]에서 수학적으로 잘 유도되어 있으며 그 최종결과식은 다음과 같다. 일차탈착반응의 경우에는,

$$E_M = -1 + (Y_{1/2}^2 + 5.832)^{1/2} / Y_{1/2}, \quad (12a)$$

$$E_M = -1 + (Y_{3/4}^2 + 2.353)^{1/2} / Y_{3/4}, \quad (12b)$$

이차탈착반응의 경우에는,

$$E_M = 2[-1 + (Y_{1/2}^2 + 3.117)^{1/2} / Y_{1/2}], \quad (12c)$$

$$E_M = 2[-1 + (Y_{3/4}^2 + 1.209)^{1/2} / Y_{3/4}]. \quad (12d)$$

여기서, $E_M \equiv E/Z_p$, $Y \equiv \Delta W/Z_p$, $Z_p \equiv T_p/T^*$, 그리고 $T^* \equiv 1$ K로 각각 정의되며, 하첨자 1/2과 3/4은 Fig. 3에서 보이는 것처럼 각각 피크높이의 1/2 및 3/4 위치를 뜻한다[9].

그러나 이 방법도 피복률이 0일 때만 의미를 가질 수 있기 때문에 얻어진 활성화에너지와 지수앞인자를 피복률이 0일 때로 외삽하여 E_0 와 ν_0 를 구한다. 실제로 Ni(110)표면에서의 CO흡착의 경우에 CAW법으

로 구한 E_0 와 ν_0 값이 이전의 여러 실험결과들[10-12]과 일치함을 보여주고 있다.

2.3. Complete Analysis 방법 [13, 14]

이 방법에 의하면 다른 방법보다 가장 정확도가 높은 반응속도식의 변수를 얻을 수 있다. 이는 Polanyi-Wigner식에서 출발하여 다른 어떤 가정도 사용하지 않기 때문이다. 이런 이유 때문에 여러 개의 TPD곡선을 필요로 하며 많은 노력이 요구된다. 이 방법은 초기 표면피복률이 다른 TPD곡선에서 특정한 표면피복률 θ' 에 해당되는 각 온도에서의 탈착속도(N)를 TPD곡선으로부터 구하여 Arrhenius plot을 행하는 방법이다. 즉, $\ln N$ 을 $1/T$ 에 대하여 도시하면 이 기울기로부터 표면피복률이 θ' 일 때의 탈착활성화에너지($E(\theta')$)를 구할 수 있다. 지수앞인자는 이 직선식의 절편($\ln \theta' + \ln \nu(\theta')$)으로부터 구할 수 있다. 이러한 방법으로 지수앞인자를 구할 때는 지수앞인자의 온도의존성을 무시할 때만이 가능하다.

2.4. 승온속도 변화법 [2, 13]

이 방법은, 초기 표면피복률이 같은 여러 개의 TPD곡선을 필요로 한다. 다시 말해서 초기 표면피복률이 같지만 승온속도 β 를 변화시킴으로써 피크온도(T_p)의 변화를 시도하는 방법이다. 이 방법은 탈착기체의 재흡착이 상당할 경우에도 적용가능한 것이 특징이다. 재흡착이 존재하는 경우에 일차탈착, 이차탈착의 Polanyi-Wigner식은 다음과 같다.

일차탈착시 재흡착이 있는 경우,

$$N(\theta) = \nu(\theta) (\theta/(1-\theta)) \exp[-E(\theta)/RT] \quad (13a)$$

이차탈착시 재흡착이 있는 경우,

$$N(\theta) = \nu(\theta) (\theta^2/(1-\theta)^2) \exp[-E(\theta)/RT] \quad (13b)$$

이 된다. 각각의 경우 Polanyi-Wigner식에 대하여 피크온도에서 일차미분이 0이라는 점을 이용하여 변형하면 $\ln(T_p^2/\beta)$ 를 $1/T_p$ 에 대하여 도시할 수 있게 되며, 여기에서의 기울기로 탈착활성화에너지를 구할 수 있다. 즉, 승온속도 변화법을 이용하면 재흡착이 있는 경우에서도 탈착활성화에너지를 구할 수 있게 된다.

2.5. Peak Shape Index 방법

Peak Shape Index는 고체의 분해시의 반응차수를

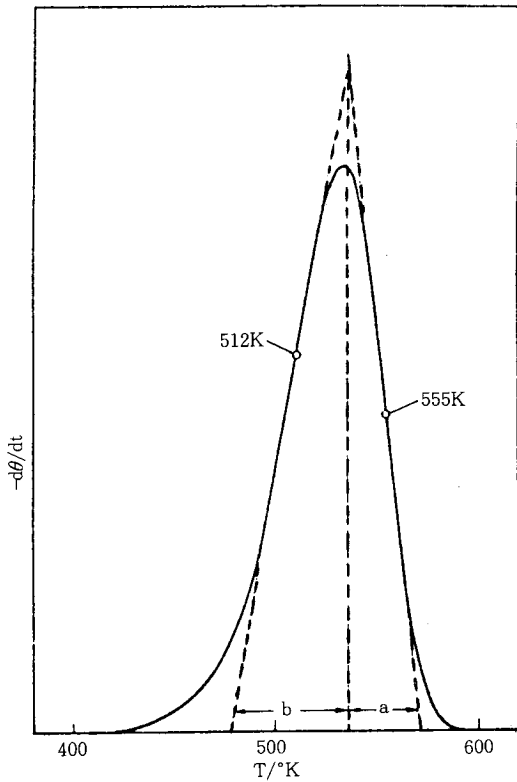


Fig. 4. Theoretical TPD-curve showing graphical method of calculating the shape index ($S = a/b$, $a = 35K$, $b = 55K$, $T_1 = 512K$, $T_2 = 555K$, and $T_M = 535K$ [17].

구하는데 사용되어져 왔으며[15], Konvalinka와 Scholten[16]에 의해 TPD에 적용되기 시작하였다. Peak Shape Index (S)는 다음과 같이 정의된다.

$$S \equiv \left| \frac{d\theta^2/dt^2}{(d\theta^2/dt^2)_2} \right| = a/b \quad (14)$$

여기서 a와 b는 Fig. 4에서와 같은 기하학적 의미를 갖는다. 여기에 Polanyi-Wigner식을 연관지어 수학적으로 전개하면 S를 반응속도식의 변수들과 연관지을 수 있다. 자세한 수식은 참고문헌 [17]과 [18]에 잘 제시되어 있으며 결과적으로 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$S = S_1 \times (T_2/T_1)^4 \quad (15)$$

여기서 S_1 은 재흡착이 없는 경우 E/RT 의 함수로 표현되며, 재흡착이 있는 경우에는 θ_0 , θ_1 , 그리고 θ_2 에도 의존하게 된다. 각각의 경우에 계산되어진 S_1 의 값들은 Table 1[17]에 제시되어 있다. 이 표에서 볼 때, 낮은 표면피복률에서는 재흡착이 있는 경우와 없는 경우에서의 S_1 값이 잘 구별이 되지 않지만, 높은 표면피복률에서는 잘 구별이 됨을 알 수 있다. 즉, 높은 표면피복률에서는 shape index를 이용하여 반응차수 이외에도 재흡착여부를 구별할 수 있으나 낮은 표면피복률에서는 반응차수만 알 수 있음을 뜻한다.

NaY와 NiCaY 제올라이트상에서 벤젠 흡착의 경우, 활성화에너지는 각각 12.5kcal/mole과 21.0kcal/

Table 1. Calculated S_1 Values for Different Desorption Kinetics

Kinetics *	Coverage	$\Delta H/RT$ values							
		10	20	30	40	50	70	100	∞
1W	$0 \leq \theta_0 \leq 1$	0.345	0.422	0.452	0.468	0.478	0.490	0.499	0.521
1R1	$\theta_0 = 1.00$	0.132	0.247	0.287	0.309	0.321	0.336	0.348	0.375
	$\theta_0 = 0.75$	0.263	0.352	0.388	0.408	0.419	0.433	0.444	0.471
	$\theta_0 = 0.50$	0.328	0.415	0.450	0.468	0.480	0.493	0.504	0.530
	$\theta_0 = 0.25$	0.345	0.428	0.460	0.478	0.488	0.501	0.511	0.535
2W	$0 \leq \theta_0 \leq 1$	0.562	0.735	0.809	0.851	0.877	0.909	0.935	1.000
2R2	$\theta_0 = 1.00$	0.011	0.245	0.349	0.404	0.437	0.478	0.510	0.589
	$\theta_0 = 0.75$	0.471	0.637	0.718	0.766	0.797	0.835	0.866	0.946
	$\theta_0 = 0.50$	0.585	0.785	0.875	0.928	0.961	1.003	1.036	1.122
	$\theta_0 = 0.25$	0.585	0.776	0.859	0.907	0.937	0.975	1.005	1.081

1W : first-order without readsorption, 1R1 : first-order with first-order readsorption,

2W : second-order without readsorption, 2R2 : second-order with second-order readsorption[17]

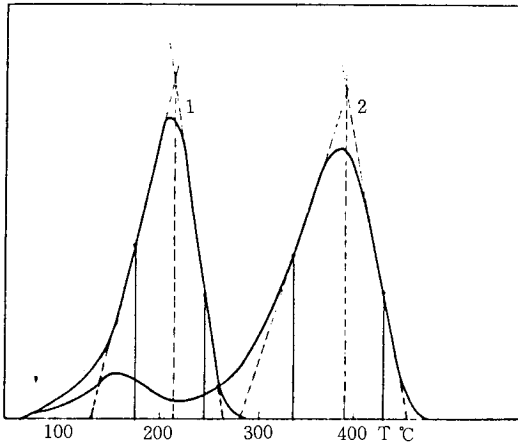


Fig. 5. TPD curves for desorption of benzene from Nay (1) and NiCaY (2) zeolites, according to Kharlamov [19].

mole[18]이며 이들의 TPD곡선은 Fig. 5[19]와 같다. 이 TPD곡선에서 직접 구한 S_1 값은 각각 0.34와 0.36인데, 이는 Table 1[17]의 결과를 내삽하여 구한 0.37과 0.39의 값과 유사함을 알 수 있다.

2. 6. Skewness Parameter 방법[8]

Redhead는 일차탈착반응의 경우 탈착곡선은 피크 온도를 중심으로 비대칭인 반면, 이차탈착반응의 경우에는 대칭이라고 제시했는데, 이를 정량화하여 표현한 것이 skewness parameter이며 다음과 같이 정의된다.

$$X_{1/2} \equiv [(Z'_{1/2} + Z''_{1/2} - 2Z_p) / \Delta W] \times 100 \quad (16)$$

여기서 $Z'_{1/2}$ 과 $Z''_{1/2}$ 은 최대탈착속도의 1/2이 되는 온도 T' 과 T'' 을 무차원 상수 $T^*(\equiv 1 \text{ K})$ 로 나눈 값을 뜻하며 Z_p 는 T_p/T^* 를 뜻한다. 같은 방식으로 $X_{3/4}$ 은 다음과 같이 정의된다.

$$X_{3/4} \equiv [(Z'_{3/4} + Z''_{3/4} - 2Z_p) / \Delta W] \times 100 \quad (17)$$

곡선이 이상적으로 좌우 대칭일 때, $(Z' + Z'')/2 = Z_p$ 이므로 $X=0$ 이 되며 곡선이 비대칭일 때는 $X > 0$ 이거나 $X < 0$ 이 된다. 실제 결과에서는 $X_{1/2}$ 이 $-15.5 \sim -17.6$ 정도의 값을 가지면 반응차수가 일차라고 할 수 있으며 $3.2 \sim 5.1$ 정도이면 이차라고 할 수 있다.

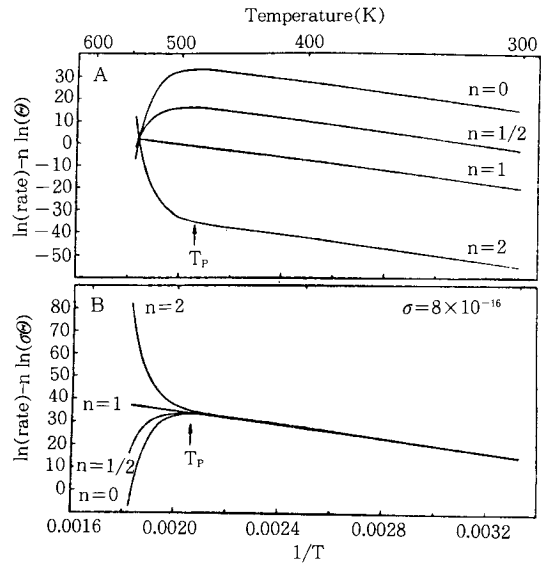


Fig. 6. Plots of $[\ln(-d\theta/dt) - n \ln(\theta)]$ versus $(1/T)$ for simulated TPD spectra with first order desorption using $n=0, 1/2, 1,$ and 2 . Panel A shows plots using absolute units of rate (molecules/cm² · sec) and coverage (molecules/cm²), and panel B shows the same data plotted in arbitrary units of rate and coverage [20].

2. 7. PJK 방법[20]

Parker와 Jones, 그리고 Koeli이 고안한 방법으로 탈착반응차수를 알아내는데 매우 유용하게 쓰인다. Polanyi-Wigner식을 적분형태로 바꾸면,

$$\ln(-d\theta/dt) - n \ln(\theta) = \ln(\nu_n) - E_a/RT \quad (18)$$

와 같은 꼴이 되는데 여기서 $\ln(-d\theta/dt) - n \ln(\theta)$ 를 $1/T$ 에 대하여 도시하여 탈착반응차수를 구한다. 단, 이 방법은 TPD곡선 전구간의 자료를 필요로 하며, 탈착활성화에너지와 지수앞인자의 온도의존성을 무시할 수 있는 경우에 한한다. 우선, 탈착반응차수(n)를 미리 선택하는데, n 이 제대로 선택이 되었으면 이를 도시하였을 때 직선이 되며, 잘못 선택하였을 경우 곡률을 갖게 된다(Fig. 6). 즉, 실제의 n 값보다 큰 값을 선택하였을 경우 위로 곡률을 갖게 되며, 작은 값을 선택하였을 경우 아래로 곡률을 갖게 된다. 이러한 방법으로 탈착반응차수를 구하며, 직선의 기울기로부터 탈착활성화에너지를 구할 수 있다. 여기에

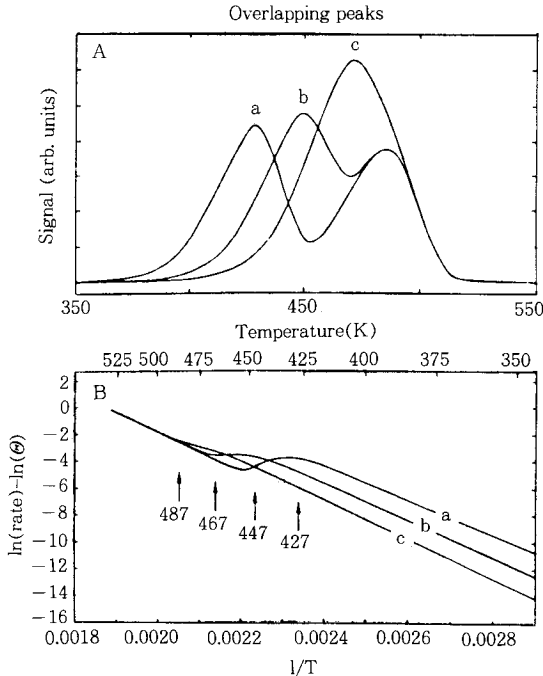


Fig. 7. Panel A shows TPD spectra for three cases of overlapping first order desorption peaks : (a) peaks at 487K ($E_a=30\text{kcal/mol}$) and 427K ($E_a=26.33\text{kcal/mol}$), (b) peaks at 487K and 447K ($E_a=27.57\text{kcal/mol}$), and (c) peaks at 487K and 467K ($E_a=28.67\text{kcal/mol}$). All calculations used $\nu=10^{13}\text{sec}^{-1}$, $\beta=5\text{K/sec}$ and equal initial coverages in the two states. Panel B : plots of $[\ln(-d\theta/dt)-\ln(\theta)]$ versus $(1/T)$ for the calculated desorption profiles shown in A [20].

관한 수학적 증명은 참고문헌[20]에 잘 제시되어 있다.

특기할 만한 사실은, PJK법으로 중첩된 피크의 kinetic parameter들을 알아낼 수 있다는 점이다. Fig. 7의 A에서처럼 두 개의 피크가 중첩되어 있는 경우에 PJK법을 도입하면 B와 같은 두 개의 직선구간이 나타나게 되며 각각의 직선구간에서 TPD곡선에 해당하는 반응속도식의 변수들을 구할 수 있다. Fig. 8은 Ag(111)상에서 D_2 의 탈착반응을 PJK법으로 도 시험한 결과인데 Zhou 등[21]은 이 반응의 차수가 1/2 차라고 주장하였으나, 여기서는 반응차수가 이차임을 확연히 알 수 있다.

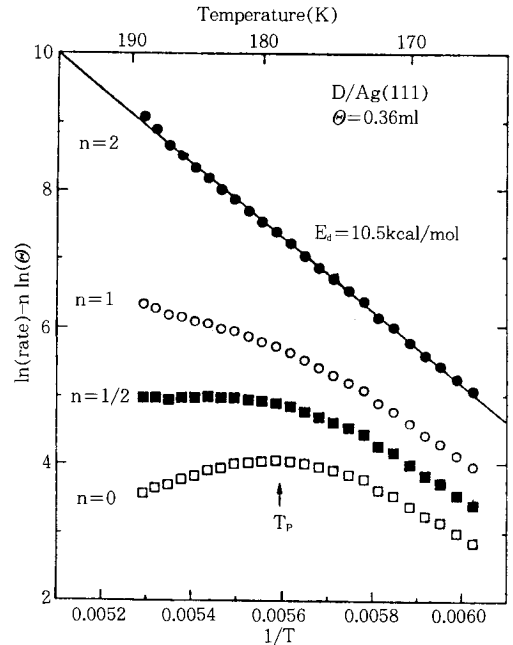


Fig. 8. Reaction order plot for deuterium desorption from Ag(111) for $\theta=0.36\theta_{\text{sat}}$. The line is the least-squares fit through the data points and the slope gives a value of 10.5kcal/mol for E_a [20].

2.8. 전구체가 존재할 경우의 TPD

기체의 흡착은 크게 물리흡착과 화학흡착으로 나눌 수 있는데, 물리흡착은 약한 van der Waals 힘에 의하여 고체표면에 기체가 잡혀 있는(trapping) 상태이고, 화학흡착은 고체와 기체가 화학결합을 하고 있는 상태를 말한다. 기체가 화학흡착을 할 경우 기상에서 직접 고체와 화학결합을 이루기보다는 물리흡착상태를 거쳐 화학흡착상태로 진입하는 경우가 대부분인데, 이러한 물리흡착상태의 물질을 전구체(precursor)라 부른다. 화학흡착에 대한 전구체의 존재는 오래 전부터 알려져 왔는데, 텅스텐에 질소를 흡착시킨 후 FEM을 관찰한 결과 상당한 운동성을 갖는 흡착 중간물질이 존재하며, 이 물질이 고온에서의 흡착 kinetics에 영향을 미친다는 보고가 대표적인 예이다 [22]. 따라서 전구체의 존재는 흡착 및 탈착의 반응 속도를 표현하는데 중요한 하나의 인자가 된다[23-25]. 또한 탈착반응에서의 비정상적인 지수앞인자, 탈착반응차수 및 TPD곡선의 모양은 전구체의 존재에 기인한다는 것이 알려져 있어, 전구체가 존재할

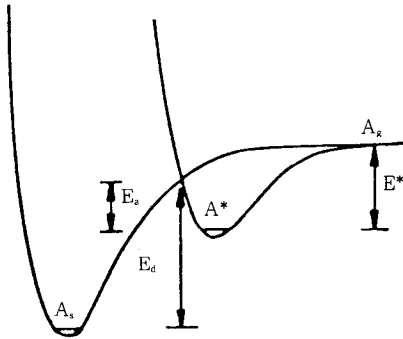
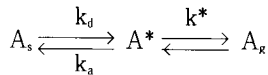


Fig. 9. One-dimensional potential energy curves for a chemisorbed molecule with normal single precursor [26].

때의 탈착반응속도식을 세우기 위한 노력이 많이 있었다. Gorte와 Schmidt[26] 및 King[24]의 보고가 대표적인 예이다. 아래에서는 단일 전구체를 거쳐 분자화학흡착한 흡착물질의 탈착식 및 그 예에 대하여 기술한다.

전구체와 화학흡착상태의 상호관계는 일차원적인 potential energy curve로 쉽게 표현되는데, Fig. 9 [26]가 그것이다. 그림에서 E^* 는 전구체가 기상으로 탈착하는데 필요한 활성화에너지, E_a 는 전구체가 화학흡착상태로 전환되는데 필요한 활성화에너지, 그리고 E_d 는 화학흡착상태가 전구체로 전환되는데 필요한 활성화에너지를 각각 뜻한다. 화학흡착상태의 흡착물질이 기상으로 탈착하는데는 $(E_a + E^* - E_d)$ 의 활성화에너지가 필요하다. 전구체가 존재할 경우 흡착 및 탈착반응의 경로는 다음과 같다.



A^* 는 전구체를 나타내며, A_s 는 화학흡착된 상태를 나타낸다. k_d , k_a , k^* 는 각 반응단계의 속도상수이다. 전구체에 대하여 정상상태를 가정하면 탈착반응속도식은 다음과 같이 표현된다.

$$r_d = \frac{k^*k_d\theta}{k^* + k_a(1-\theta)} \quad (19)$$

만일 전구체가 화학흡착상태로 전환되는 것이 기상으로 탈착하는 것보다 훨씬 빠르다면($k_a \gg k^*$) 식 (19)는

$$r_d = \frac{k^*k_d\theta}{k_a(1-\theta)} \quad (20)$$

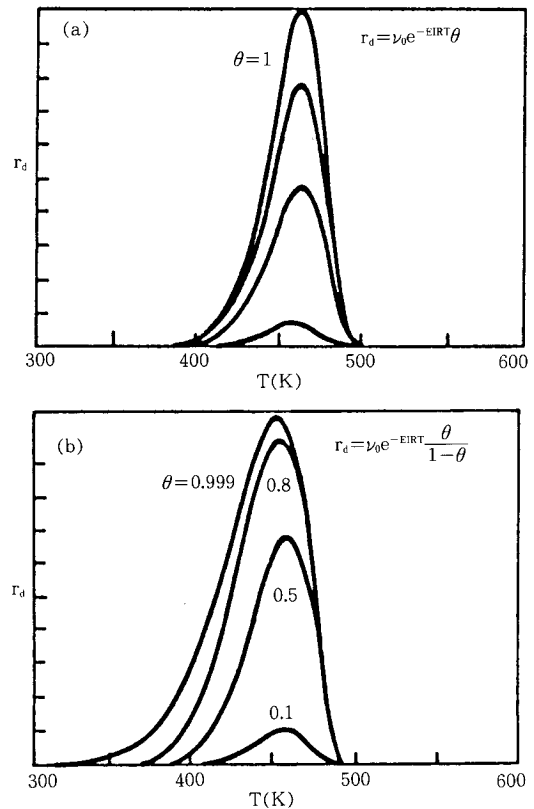


Fig. 10. Calculated thermal desorption spectra assuming $E_d = 26 \text{ kcal/mol}$, $\nu = 10^{13} \text{ sec}^{-1}$, and $\beta = 100 \text{ K/sec}$. (a) Normal first order desorption, and (b) limiting case for single precursor [27].

이 되고, 반대의 경우($k_a \ll k^*$)에는

$$r_d = k_d\theta \quad (21)$$

가 되어 일반적인 일차탈착식이 된다.

Fig. 10[27]에서 (a)는 전구체가 존재하지 않는 경우의 일차탈착반응에 의한 TPD곡선이고, (b)는 $k_a \gg k^*$ 인 경우에 전구체가 존재할 때의 TPD곡선을 나타낸다. 그림에서 볼 수 있듯이 전구체가 존재하지 않는 경우에는 피크온도가 흡착량에 무관하게 일정하게 나타나는 반면, 전구체가 존재하는 경우에는 흡착량이 증가할수록 피크온도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이처럼 전구체의 존재는 TPD곡선의 해석을 복잡하게 한다. 위에서 언급한 단일 전구체외에도 여러 종류의 전구체가 존재할 수 있는데, 각각에 대한 탈

착식은 참고문헌 [26]에 자세하게 언급되어 있다.

2.9. 흡착질간의 상호작용이 있을 경우의 TPD

기체가 촉매의 표면에 흡착하면, 표면과 수직방향과 수평방향으로 기체와 고체간의 결합력이 작용하게 된다. 수직방향의 결합력은 흡착에너지와 관계있으며, 수평방향의 결합력은 흡착물질의 이동성(mobility)을 결정한다. 기체가 표면의 어느 위치에 결합되는가는 흡착종간의 상호작용의 세기 및 위에서 언급한 수평방향의 결합력에 의하여 결정된다[28]. 이러한 상호작용은 일반적으로, 흡착종간의 거리가 짧을 때는 척력으로 작용하고 멀 때는 인력으로 작용하는데, 흡착종의 화학적인 특성과도 관련이 있다. 만일

흡착종간의 상호작용이 커지면 TPD에도 영향을 미칠 수 있는데, 즉 척력이 크면 흡착종의 양이 많아질수록 탈착 활성화에너지가 감소해서 피크온도는 감소하고, 반대로 인력이 작용하면 피크온도는 증가한다. Fig. 11[29]은 다결정 백금표면에 NO를 흡착시킨 후 얻은 NO의 TPD이다. NO는 다결정 백금표면에서는 분자흡착을 하는 것으로 알려져 있어[30, 31], 피크온도는 흡착량과 무관하게 일정하게 나타날 것으로 예상할 수 있다. 그러나 그림에서 볼 수 있듯이 흡착량이 증가하면 피크온도는 감소하는데, 앞에서 말했듯이 이 경우 흡착한 NO간에 척력이 작용하여 나타나는 현상이다. 그림의 결과로부터 각 흡착량에서의 탈착활성화에너지를 구하면 활성화에너지의 흡착량에 대한 의존성을 식으로 나타낼 수 있는데, 그림에서 α -상태와 β -상태의 NO는 각각 $(-3.2\theta + 27.1)$ kcal/mol, $(-3.7\theta + 35.4)$ kcal/mol로 나타낼 수 있다고 하였다[29]. 여기서 -3.2θ 와 -3.7θ 는 흡착종간의 척력에 의한 것이며, 따라서 음의 기호를 갖는다.

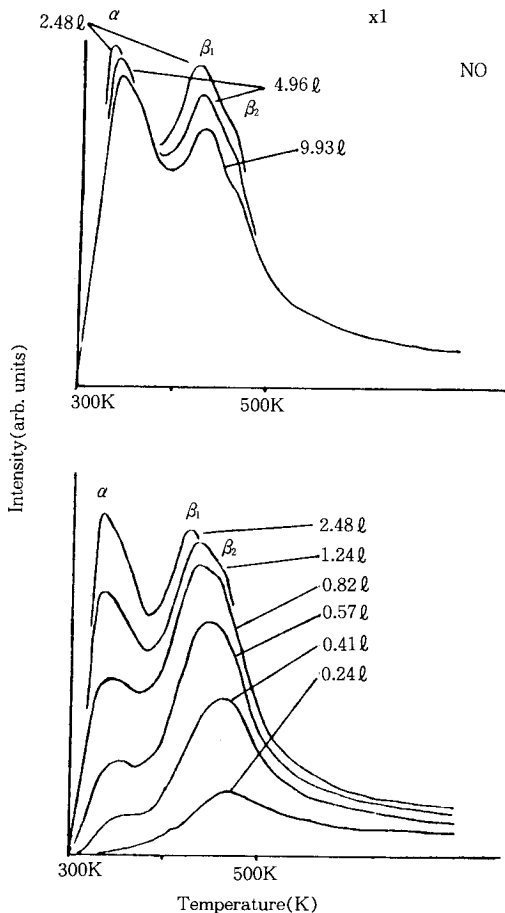


Fig. 11. Desorption spectra of ¹⁵NO as a function of exposing time to ¹⁵NO, when p_{NO}/p_{CO} is 7 [29].

3. 실험방법

진공하에서의 TPD실험방법에 관해서는 많은 문헌이 있으므로 본 논문에서는 최근에 알려진 매우 유용한 실험방법에 국한하여 기술한다.

3.1. QMS envelope과 gas doser

TPD는 기체의 탈착으로 인한 반응계의 압력변화를 통상 진공압력계 또는 질량분석기로 측정한다. 이 경우 최종적인 실험결과에 영향을 미칠 수 있는 실험적 오차의 원인 중, 시료 이외의 부분과 기체의 상호작용에 의한 것이 있다. 시료의 가열 및 온도측정에 사용되는 금속 lead선과 열전쌍선에 기체가 흡착하는 경우, 시료의 가열에 의해 열전달이 일어나 기체의 탈착이 일어날 수 있다. 또한 반응성이 높은 기체를 사용할 경우, 반응기 벽이나 펌프 또는 압력측정기 등과 기체가 상호작용을 일으켜 최종적인 TPD곡선에 중대한 오차를 줄 수 있다. 이러한 오차를 없애는 방법으로는 기체를 시료부분에만 노출시키는 것과 시료부분에서 탈착하는 기체의 압력만을 측정하는 방법이 있다. 이외에도 탈착기체의 압력을 직접 측정하지 않고 시료의 일함수를 측정하는 방법이 있을 수 있다 [32]. 시료의 일함수는 시료상에 흡착된 기체의 양과 밀접한 관련이 있다는 것이 알려져 있고, 또한 앞에

서 언급한 오차원인들이 시료의 일함수변화에는 영향을 미칠 수 없으므로 상당히 정확한 TPD곡선을 얻을 수 있지만, 일함수의 변화와 기체의 흡착량과의 관계식을 정확히 알고 있을 때에만 사용될 수 있고, 한 가지 이상의 흡착종이 존재할 경우에는 실험결과와 해석이 매우 복잡해진다는 단점이 있다.

Feulner와 Menzel[33]은, 시료에서 탈착하는 기체의 압력만을 측정하기 위하여 다음과 같은 간단한 방법을 제안하였다. 압력을 측정하는 장치(이온압력계 또는 질량측정기) 주위에 유리로 된 작은 envelope을 두고 시료와 압력계 사이에 작은 구멍을 내어 시료의 중앙부분에서 탈착하는 기체의 압력만을 측정할 수 있게 하였다. 시료와 구멍간의 간격이 작으면 시료 이외의 부분에서 탈착하는 기체는 envelope 내로 들어올 수 없으므로 매우 깨끗한 TPD곡선을 얻을 수 있다고 하였다. 또한 유리 envelope의 부피가 주반응기보다 작으므로, 주반응기의 압력증가보다는 유리 envelope 내의 압력증가가 커서 TPD곡선의 세기가 큰 장점도 있다. 이렇게 압력계를 envelope으로 감싸면 위의 장점들 외에, 압력계의 필라멘트에서 발생하는 떠돌이 전자가 주반응기 내로 들어오는 것을 방지하여 기체와 전자간의 반응에 의한 부산물 생성을 억제할 수 있으며, 기체 노출시 필라멘트와 기체간의 화학반응의 가능성을 제거할 수 있다. 그러나 이런 실험장치에서 측정한 압력은 주반응기의 실제압력과 상당히 거리가 있는데, 그 이유는 주반응기와 envelope이 매우 작은 구멍으로만 연결되어 있기 때문이다. 따라서 주반응기의 실제 압력을 정확히 측정하기 위해서는 envelope이 없는 압력계를 별도로 장착해야 하는데, 이러한 이중의 압력계 장착을 피하기 위하여 Smentkowski와 Yates[34]는 envelope의 일정부분(fitted closure)을 envelope과 분리시킬 수 있는 장치(Fig. 12)를 고안하였다. Fitted closure를 들어 올리면 주반응기 내의 실제압력을 측정하게 되고, 아래로 내리면 envelope과 결합되어 위에서 말한 envelope의 기능을 수행하게 된다.

시료에 기체를 노출시키는 방법에는 두 가지가 있는데, 한 가지는 반응기 전체를 일정압력의 기체로 채우는 방법(backfilling)이고, 다른 하나는 gas doser를 사용하여 시료부분에만 집중적으로 기체를 노출시키는 방법이다. 전자는 시료에 노출되는 기체의 양을 정확히 측정할 수 있다는 장점이 있는 반면, 장치벽 또는 필라멘트와 기체간의 상호작용에 의한

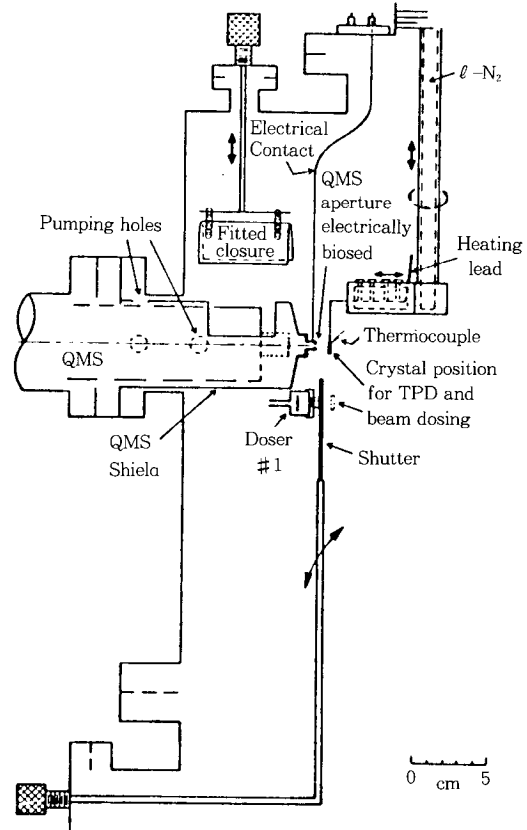


Fig. 12. Side view of the ultrahigh vacuum system and mass spectrometer shield used for studies of molecular and dissociative adsorptions on single crystal surfaces [34].

기체의 변화, 그리고 이온펌프를 사용할 경우 기체의 역류현상 등의 단점이 있다. 후자는 gas doser를 사용하면 기체 노출량을 정확히 아는데 어려움이 있다는 단점이 있지만, 기체를 시료부분에만 집중적으로 노출시킴으로써 노출량을 크게 증가시켜도 주반응기의 압력은 큰 변화가 없다는 장점과 backfilling시의 문제점들을 해결할 수 있다는 장점이 있다. 특히 기체의 노출량이 클 경우 두 가지 방법간의 단점과 장점간의 차이는 더욱 커진다[34].

Gas doser는 microcapillary array[34-37]나 매우 작은 구멍이 있는 금속박판을 사용하는 것[38, 39]이 대부분이다. Microcapillary array doser를 사용하는 경우, doser 앞에 기체의 흐름을 제한하기 위해 pin-hole aperture를 두는 것이 대부분이다[34-37].

이러한 doser와 shutter를 함께 사용하면 기체에 대한 시료의 dynamic sticking coefficient를 손쉽게 측정할 수 있다. Gas doser에 대한 수학적 묘사는 참고문헌[38, 40]에 자세히 언급되어 있다.

3. 2. 분말상의 촉매를 사용하는 방법

일반적으로 촉매는 높은 비표면적을 가진 분말상으로 되어 있고, 이러한 분말상 촉매의 표면특성을 고찰하기 위한 TPD실험은 주로 packed bed형태로 비활성기체의 흐름하에서 수행된다. 이러한 경우에는 실험결과에 영향을 미칠 수 있는 오차의 원인으로, 탈착기체의 재흡착[41], 물질전달의 제한[42], 촉매층 내에서의 온도편차[43] 등이 있다. 이러한 오차들로 말미암아 분말상의 촉매에 대한 상압에서의 TPD로부터는, 진공하에서 잘 정의된 금속에 대한 TPD에 비해 얻을 수 있는 정보의 양이 적으며 정보의 정확성도 떨어진다. 이러한 오차의 원인들은 TPD에 사용되는 촉매의 양을 줄이고 압력을 낮추면 대부분 극복될 수 있다. 즉, 물질전달 또는 온도편차의 문제는 촉매를 미량 사용함으로써 해결되고, 낮은 압력으로 말미암아 탈착기체의 재흡착량도 무시할 수 있을 정도로 감소시킬 수 있다[44-46]. 고진공하에서, 분말상의 촉매를 시료로 하여 TPD실험을 할 때 부딪히는 가장 큰 실험적인 어려움은 시료의 고정과 가열 및 온도측정이다. Beck와 White[46]와 Yates 등[44, 45]은 열전쌍이 점용접 된 매우 가는 금속선 또는 금속박판을 지지체로 하여 여기에 매우 미량의 촉매를 고정시켜 실험에 사용하였는데, 금속지지체를 저항가열(resistive heating)시켜 촉매를 가열시켰고, 촉매온도는 금속지지체에 점용접된 열전쌍으로부터의 열전압(thermoelectric voltage)으로 측정하였다. Dean 등[47], Choi 등[48] 및 Lee[49]는 열전쌍이 점용접된 금속박판에 스테인레스강 망을 점용접시켜 이를 촉매의 지지체로 사용하였고, 촉매의 고정 및 가열, 그리고 온도측정은 위와 같은 방법으로 수행하였다. Beck 등[46, 50]은 TiO_2 에 담지된 Pt촉매를 시료로 하여 중수소의 spill-over현상을 초고진공하에서 연구하였고, Kiskinova 등[44]과 Basu와 Yates[45]는 NaX-제올라이트상에서의 에틸렌의 흡탈착 거동 및 표면이동현상을 마찬가지로 초고진공하에서 연구하였다. 이런 연구결과는 일반적인 상압하에서의 TPD에서는 구분할 수 없었던 흡착상태들을 구분하여, 그것들의 특성들에 관한 매우 정확한 정보를 제

공하고 있다.

4. 결 론

진공조건에서의 TPD에 관한 실험결과와 해석방법 및 실험방법에 관하여 소개하였다. TPD실험법은 다른 실험법에 비해 간단하며, 실험결과가 내포하고 있는 정보의 양이 많고 정확하기 때문에 많은 연구자들이 사용하고 있다. 그러나 진공조건에서의 TPD결과를 상압이상에서의 반응실험결과와 연관시키기는 매우 어렵다. 즉 상호간에 큰 반응조건차에 의해 실험결과와 해석 및 적용에 많은 문제점이 있다. 따라서 진공조건에서의 촉매특성실험에 관하여 많은 회의가 있었던 것이 사실이며, 이를 극복하기 위한 많은 노력이 있어 왔다. 최근에 와서 이용이 많아진 표면분석장비들은 거의 모두 고진공상태를 요구하는데, 시료를 상압이상에서의 반응조건과 고진공상태로 이동시키는 여러 가지 방법들이 고안되었고[45, 46], 이를 이용한 실험결과는 반응조건이 커다란 차이에도 불구하고 진공상태에서의 실험결과가 실제 반응조건에서의 촉매연구에 큰 도움을 주는 것으로 나타나 있다. 예를 들면 다음과 같은 연구결과가 보고되었다. 에틸렌의 산화에틸렌으로의 부분산화반응은 공업적인 측면에서 매우 중요한데, 대부분 은을 촉매로 사용하고 있다[51]. 에틸렌은 촉매상에서 산소와 반응하여 산화에틸렌으로 부분산화되거나, 이산화탄소 및 물로 완전산화되기도 한다. 이들 반응은 서로 경쟁적으로 일어나는 것으로 알려져 있다[52]. 은촉매에 의한 산화에틸렌 제조방법이 알려진 후 가장 큰 관심사는 이들 반응중 완전산화반응을 억제하고 부분산화반응을 강화하여 산화에틸렌의 수율을 증가시키는 것이다. 이를 위해 은촉매에 여러 가지 물질을 첨가한다 [53, 54]. 이들 첨가물 중 전기음성도가 큰 Cl을 첨가할 경우의 첨가물 효과의 원인을 고찰하기 위한 에틸렌의 TPD결과가 보고되었다[55]. Fig. 13[55]은 Cl은은표면에 흡착시킨 후 에틸렌을 흡착시켜 얻은 에틸렌 TPD이다. 그림에서 볼 수 있듯이 Cl의 흡착량이 0.5까지 증가하면 흡착한 에틸렌의 양이 증가하고, 고온에서 새로운 탈착피크가 생기는 것을 알 수 있다. 이 결과로부터 계산한 에틸렌의 흡착에너지는, Cl이 있는 경우 약 62kJ/mol이고 Cl이 없는 깨끗한 표면에서는 약 40kJ/mol로 보고되었다. Campbell과 Paffet[55]는 이러한 결과의 원인으로 Cl에

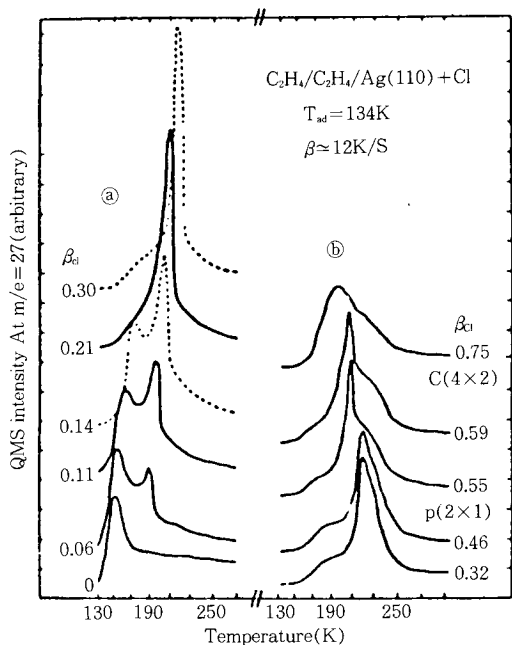


Fig. 13. C_2H_4 TPD spectra from Ag(110) surfaces containing various Cl coverages, $T_a=134K$ [55].

의한 은의 전자밀도 감소로 설명하고 있다. 즉 π -donor인 에틸렌은 표면의 전자밀도가 작을수록 강하게 흡착한다는 것이다. 또한 Cl의 존재는 산소의 분리흡착을 방해하여 완전산화반응을 억제하고, 산소가 에틸렌의 부분산화반응에 좀 더 활성이 있게 한다는 것이 보고되었다[56].

백금촉매는 원유의 개질공정에 사용되는 대표적인 촉매이다[57]. 개질공정에서 백금촉매의 활성을 저하시키는 원인으로는 여러 가지 있으나, 이중 탄소의 침적이 대표적인데, 탄소는 반응초기에는 침적속도가 매우 빠르지만, 그 이후에는 상당히 느려져서 일정한 양의 탄소가 촉매표면에 침적되게 된다[58]. 이러한 경우 탄소는 촉매표면에 거의 단분자층으로 존재하는 것으로 알려져 있다. 따라서 촉매반응은 탄소층위에서 일어나거나, 탄소층과 매우 밀접한 관련하에서 진행되는 것으로 생각할 수 있다. 탄소층이 형성된 백금촉매와, 깨끗한 백금촉매에서의 벤젠 TPD결과 (Fig. 14 [28])를 보면, 탄소층이 형성된 촉매에는 깨끗한 촉매에서는 볼 수 없었던 강한 흡착상태가 새로이 형성되었음을 알 수 있다. 따라서 침적된 탄소는 백금촉매를 일부 비활성화시키지만, 대부분의 탄

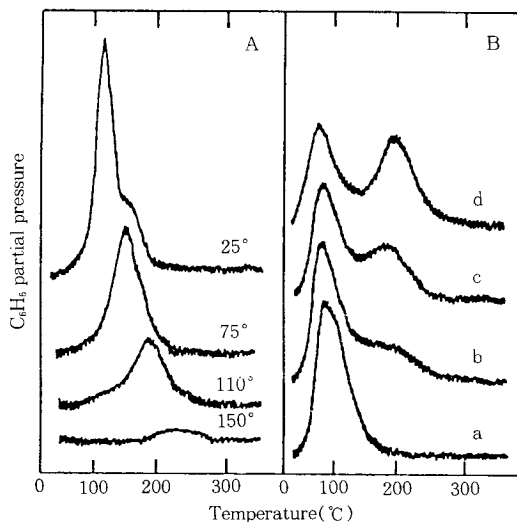


Fig. 14. Benzene thermal desorption (10K/sec) : (A) after C_6H_{10} reactions at indicated $T(^{\circ}C)$; (B) C_6H_6 chemisorbed on (a) clean and (b-d) progressively carbon covered Pt(654) [28].

소는 백금의 촉매활성을 방해하지 않는 것을 알 수 있다.

따라서 진공영역에서 행해지고 있는 다소 이론적인 실험과, 상압이상의 반응조건에서 행해지는 실용적인 연구결과를 상호 관련시키는 연구는, 서론에서 밝힌 바 있는 과학적이고 조직적인 촉매연구에 가장 핵심적인 과제가 되고 있다.

감 사

본 고찰은 한국과학재단지정 촉매기술연구센터 (ERC)의 지원에 의해 이루어진 연구의 일부입니다.

참고문헌

1. D. A. King, *Surface Sci.*, **47**, 384(1975).
2. P. A. Redhead, *Vacuum*, **12**, 203(1962).
3. C. Kohrt and R. Gomer, *Surface Sci.*, **24**, 77 (1971).
4. C. G. Goymour and D. A. King, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **68**, 280(1972).
5. C. M. Chan, R. Aris, and W. H. Weinberg, *Appl. Surface Sci.*, **1**, 360(1978).

6. L. D. Schmidt, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **9**, 115 (1974).
7. D. Edwards, Jr., *Surface Sci.*, **54**, 1(1976).
8. C. M. Chan, R. Aris, and W. H. Weinberg, *Appl. Surface Sci.*, **1**, 377(1978).
9. J. L. Falconer and J. A. Schwarz, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, **25**, 141(1983).
10. J. L. Falconer and R. J. Madix, *Surface Sci.*, **48**, 393(1975).
11. H. H. Madden, J. Kuipers, and G. Ertl, *J. Chem. Phys.*, **58**, 3401(1973).
12. T. N. Taylor and P. J. Estrup, *J. Vac. Sci. Technol.*, **10**, 26(1973).
13. A. M. de Jong and J. W. Niemantsverdriet, *Surface Sci.*, **233**, 365(1990).
14. D. A. King, *Surface Sci.*, **47**, 384(1975).
15. H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29**, 1702(1957).
16. J. A. Konvalinka and J. J. F. Scholten, *J. Catal.*, **48**, 374(1977).
17. J. M. Criado, P. Malet, G. Munuera, and V. Rivesarnau, *Thermochimica Acta*, **38**, 37(1980).
18. I. Carrizosa, J. M. Criado, and V. Rives, *J. Catal.*, **52**, 547(1978).
19. V. V. Kharlamov, V. I. Bogomolov, N. V. Mirzabekova, Kh. M. Minachev, and A. V. Pospelov, *Russ. J. Phys. Chem.*, **50**, 202(1976).
20. D. H. Parker, M. E. Jones, and B. E. Koel, *Surface Sci.*, **233**, 65(1990).
21. X. L. Zhou, J. M. White, and B. E. Koel, *Surface Sci.*, **218**, 201(1989).
22. J. B. Taylor and I. Langmuir, *Phys. Rev.*, **44**, 423(1933).
23. M. R. Shannabarger, *Surface Sci.*, **44**, 297 (1974).
24. D. A. King, *Surface Sci.*, **64**, 43(1974).
25. C. O. Steinbruchel, *Surface Sci.*, **51**, 539(1975).
26. R. Gorte and L. D. Schmidt, *Surface Sci.*, **76**, 559(1978).
27. R. P. H. Gasser, "An Introduction of Chemisorption and Catalysis by Metals", p. 73, Oxford University Press, London(1985).
28. G. A. Smorjai, "Chemistry in Two Dimensions : Surfaces", p. 176, Cornell University Press, Ithaca(1981).
29. H. Miki, T. Nagase, T. Kioka, S. Sugai, and K. Kawasaki, *Surface Sci.*, **225**, 1(1990).
30. R. M. Lamber and C. M. Comrie, *Surface Sci.*, **46**, 61(1974).
31. H. P. Bonzel and T. E. Fisher, *Surface Sci.*, **51**, 215(1975).
32. H. A. Engelhardt, P. Feulner, H. Pfnur, and D. Menzel, *J. Phys. E*, **10**, 1133(1977).
33. P. Feulner and D. Menzel, *J. Vac. Sci. Technol.*, **17**, 662(1980).
34. V. S. Smentkowski and J. T. Yates, Jr., *J. Vac. Sci. Technol.*, **A7**, 3325(1989).
35. C. C. Cheng, R. M. Wallace, P. A. Taylor, W. J. Choyke, and J. T. Yates, Jr., *J. Appl. Phys.*, **67**, 3693(1990).
36. M. J. Bozack, L. Muelhof, J. N. Russell, Jr., W. J. Choyke, and J. T. Yates, Jr., *J. Vac. Sci. Technol.*, **A5**, 1(1987).
37. P. L. Hagans, B. M. DeKoven, and J. L. Womack, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A7**, 3375 (1989).
38. C. T. Campbell and S. M. Valone, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3**, 408(1985).
39. C. T. Campbell, *Surface Sci.*, **177**, 410(1986).
40. A. Winkler and J. T. Yates, Jr., *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6**, 2929(1988).
41. T. Ioannides and X. E. Verykios, *J. Catal.*, **120**, 157(1989).
42. J. S. Rieck and A. T. Bell, *J. Catal.*, **85**, 143 (1984).
43. J. L. Falconer and J. A. Schwarz, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, **25**, 141(1983).
44. M. Kiskinova, G. L. Griffin, and J. T. Yates, Jr., *J. Catal.*, **71**, 278(1981).
45. P. Basu and J. T. Yates, Jr., *Surface Sci.*, **177**, 291(1986).
46. D. D. Beck and J. M. White, *J. Phys. Chem.*, **88**, 2764(1984).
47. M. Dean, A. Mckee, and M. Bowker, *Surface Sci.*, **211/212**, 1061(1981).
48. K. -H. Choi, W. Y. Lee, H. -K. Rhee, S. H. Moon, and H. -I. Lee, *Korean J. Chem. Eng.*, **10**,

- 78(1993).
49. 이충균, 석사학위논문, 서울대학교(1986).
50. D. D. Beck, A. O. Bawagan, and J. M. White, *J. Phys. Chem.*, **88**, 2771(1984).
51. Y. -S. Yong and N. W. Cant, *J. Catal.*, **122**, 22 (1990).
52. R. A. van Santen and H. P. C. E. Kuipers, *Adv. Catal.*, **35**, 265(1987).
53. C. T. Campbell, *J. Phys. Chem.*, **89**, 5789(1985).
54. R. B. Grant, C. A. J. Harbach, R. M. Lambert, and S. Aun Tan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **83**, 2035(1987).
55. C. T. Campbell and M. T. Paffet, *Appl. Surface Sci.*, **19**, 28(1984).
56. E. A. Carter and W. A. Goddard, *Surface Sci.*, **209**, 243(1989).
57. B. C. Gates, J. R. Katzer, and G. C. A. Schuit, "Chemistry of Catalytic Processes", p. 184, McGraw-Hill Book Co., New York(1982).
58. J. -P. Franck and G. P. Martino, "Deactivation and Poisoning of Catalysis", ed. J. Oudar and M. Wise, p. 205, Marcel Dekker, New York (1985).