

## ZnCe<sub>1+y</sub>O<sub>2</sub> 상에서 일산화탄소의 산화반응 메카니즘

金奎弘† · 崔在時

연세대학교 이과대학 화학과

(1983. 10. 31 접수)

## Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Carbon Monoxide on ZnCe<sub>1+y</sub>O<sub>2</sub>

Keu Hong Kim† and Jae Shi Choi

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120, Korea

(Received October 31, 1983)

**요 약.** ZnCe<sub>1+y</sub>O<sub>2</sub> 상에서 CO 산화반응 속도가 300~500°C 영역에서 측정되었다. 산화반응 속도는 CO에 1차 O<sub>2</sub>에 0.5차를 나타내는 속도식에 따랐으며 격자점의 산소와 Zn 도프에 기인되어 생성된 V<sub>0</sub>-2e' 결합이 CO 및 O<sub>2</sub>의 활성화 sites로 작용되었다. 전기전도도 데이타와 rate law로 부터 산화반응 메카니즘이 규명되었으며 울속과정이 제안되었다.

**ABSTRACT.** The catalytic oxidation of CO has been investigated on ZnCe<sub>1+y</sub>O<sub>2</sub> at temperatures from 300 to 500°C under various P<sub>CO</sub> and P<sub>O<sub>2</sub></sub> conditions. The oxidation rates have been correlated with 1.5-order kinetics: first order with respect to CO and 0.5 order with respect to O<sub>2</sub>. CO appears to be adsorbed essentially on the O lattice of ZnCe<sub>1+y</sub>O<sub>2</sub> as a molecular species, while O<sub>2</sub> adsorbs on an O vacancy as an ionic species. The conductivity data show that CO adsorption contributes electron to the conduction band and the adsorption process of O<sub>2</sub> withdraws it from an O vacancy. The oxidation mechanism and the defect model of ZnCe<sub>1+y</sub>O<sub>2</sub> are inferred at given temperature and P<sub>O<sub>2</sub></sub>'s from the agreement between the conductivities and kinetic data. It is suggested that CO adsorption is the rate-controlling.

### 1. 서 론

이 산화세륨에 관한 비화학양론(nonstoichiometry)은 1960년 초반에 Brauer<sup>1</sup> 등과 Bevan<sup>2</sup> 등의 연구에서 시작되었다. 이들은 온도 및 산소 압력의 함수로서 이 물질의 비화학양론을 연구하여 CeO<sub>2-x</sub>에서 x가 온도 및 산소압력에 따라 크게 달라진다는 사실에 일치성을 보았다. 또한 685°C 이상의 온도 영역에서 stoichiometry로 부터 큰 deviation을 가지며, 1023°C나 그 이상의 온도 영역에서 CeO<sub>1.78</sub>의 상태로 존재한다.<sup>3,4</sup>

Point defect에 관한 연구에서 Kevane<sup>5</sup>은 CeO<sub>2</sub>의 point defect가 oxygen 임을 밝혔다. 이러한 기초연구를 토대로 1967년 Kofstad<sup>6</sup> 등<sup>6</sup>이 cation

interstitial model를 제시하여 CeO<sub>2</sub>가 n-type 임을 시사하였다. Kofstad 등은 틈새 Ce ion이 Ce<sup>+1</sup> 또는 Ce<sup>+2</sup>라고 제시하였다. Kofstad<sup>6</sup> 등은 CeO<sub>2</sub>가 nonstoichiometric composition이 큰 경우 Ce interstitial이 main defect가 되고 interstitial model이 적합하지만, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=1 atm 근처에서 stoichiometry로 부터 deviation이 적을 경우 이 model이 맞지 않음을 시사하였다.

또, CeO<sub>2</sub>의 전기전도도에 관한 연구에 대하여 Rudolph<sup>7</sup>는 987°C 이상의 온도 영역과 1~10<sup>-5</sup> atm O<sub>2</sub> 하에서 CeO<sub>2</sub>의 전기전도도가 P<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>-1/5.7</sup>에 비례한다고 발표하였으며, Greener<sup>8</sup> 등은 650°C ~1,400°C의 온도 영역과 1~6×10<sup>-3</sup> atm O<sub>2</sub> 하에서 CeO<sub>2</sub>의 전기전도도가 1,100°C 이상에서 P<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>-1/5</sup>에 비례한다고 발표하였다. 그 이후,

Blumenthal<sup>9</sup> 등이 CeO<sub>2</sub>의 전기전도도를 four probe dc method를 사용하여 sintered CeO<sub>2</sub>에 관하여 연구하였다. 이들은 800~1,500°C 및 1~10<sup>-7</sup> atm O<sub>2</sub> 하에서 CeO<sub>2</sub>의 전기전도도가 1,200°C 이하에서  $P_{O_2}^{-1/5.7}$ 에 비례하며, 1,200°C 이상에서는 전기전도도가 산소압력의 영역을 적게 받는다는 연구 발표를 하였다. 이들은 CeO<sub>2</sub>의 defect에 관하여 oxygen vacancy model을 제시하였다. 1971년 Blumenthal<sup>10</sup> 등은 800~1,500°C 영역에 관한 전기전도도의 해석을 재고하였다. 즉 그들이 최초에 제시하였던 oxygen vacancy model에서 point defect의 activity가 무시되었고, 전기전도도의 산소압력 의존도가 적은 영역에서  $\sigma \propto P_{O_2}^{-1/5} \sim P_{O_2}^{-1/5.7}$ 의 실험치로서 전기전도도의 산소압력 의존성을 설명할 수 없었기 때문이다.

Blumenthal 등은 cerium interstitial model을 설명하고, CeO<sub>2</sub>의 main defect가 Ce<sup>4+</sup>와 Ce<sup>3+</sup> interstitial이라고 제안하였다. 본 연구자는 Blumenthal 등이 새로 제안한 Ce<sup>4+</sup>와 Ce<sup>3+</sup> interstitial에 대하여 실험결과와 model이 일치하지 않는다는 것을 발견할 수 있었다. 즉 Ce<sup>4+</sup>와 Ce<sup>3+</sup>가 main defect인 경우 전기전도도의 산소압력의 존도는  $P_{O_2}^{-1/5} \sim P_{O_2}^{-1/5.7}$ 에 비례할 수가 없다. Ce<sup>3+</sup>가 defect인 경우는  $\sigma \propto P_{O_2}^{-1/4}$ 이 가능하다.

본 연구에서는 CeO<sub>2</sub>에 대한 완벽한 전기전도 메카니즘이 규명되지 않은 상태에서 이 물질의 반도성을 연구하기 위하여 CeO<sub>2</sub>에 Zn을 incorporation 시킨 시료를 사용하여 전기전도 메카니즘과 dominant defect를 결정하고 ZnCe<sub>1+y</sub>O<sub>2</sub> 상에서 CO 산화반응을 반응 pattern으로 사용하여 ZnCe<sub>1+y</sub>O<sub>2</sub>의 defect model과 산화반응 메카니즘을 동시에 규명하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 시료제조

산화반응 측매로서의 ZnCe<sub>1+y</sub>O<sub>2</sub> 제조. N.B. Standard CeO<sub>2</sub> (99.99%) powder를 300~400mesh 체로 다듬어서 900°C로 약 20시간 공기중에서 sintering 한 다음 1,000°C에서 약 40시간 진공 annealing 하였다.

Annealing 된 CeO<sub>2</sub> powder를 석영튜부에 분산시키고 이튜부의 상단에 고순도(99.99%)의 Zn 금속을 고정시킨 다음 서서히 진공시켜 튜부의 압력이  $1 \times 10^{-5}$  torr 되게 하였다. 튜부를 sealing한 다음 650°C에서 장시간 가열하여 공기중에서 금냉하였다. 이와같이 제조된 ZnCe<sub>1+y</sub>O<sub>2</sub> powder의 일부를 취하여 Perkin-Elmer mould를 사용하여 pelletting 한 다음  $1.6 \times 3.9 \times 6$  mm<sup>3</sup>의 크기로 짤라서 etching 용액으로 etching하고 중류수로 세척하였다.

전기전도도 측정을 위한 ZnCe<sub>1+y</sub>O<sub>2</sub> 제조. N.B. Standard CeO<sub>2</sub> (99.99%) powder를 Perkin-Elmer mould를 사용하여 pelletting 한 다음 대기중에서 900°C로 20시간 sintering 하고 1,000°C에서 약 40시간 진공 annealing 하였다. Annealing 된 pellet들은  $1.3 \times 3.8 \times 6.2$  mm<sup>3</sup>의 크기로 각각 짜른 다음 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 및 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 용액으로 etching하고 중류수로 세척한 다음 오분에서 건조하였다. 이상과 같은 방법으로 제조된 CeO<sub>2</sub> pellet를 석영튜부에 넣고 이 튜부의 상단에 99.99% 고순도의 Zn 금속조각을 고정시킨 다음 tube의 압력이  $1 \times 10^{-5}$  torr 되도록 진공시키고 650°C에서 장시간 가열하였다. 가열된 tube를 공기중에서 금냉하여 긁은 질산 및 20% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 용액으로 etching하여 진공오분에서 건조하였다.

### 2.2 시료분석

ZnCe<sub>1+y</sub>O<sub>2</sub> powder와 pellet들은 X-ray diffraction (MoK $\alpha$ )으로 scanning하여 CeO<sub>2</sub> phase를 확인하였으며 CeO<sub>2</sub>의 crystal lattice stability를 diffraction pattern의 super structure line으로 확인하였다. CeO<sub>2</sub>에 vapor 상태로 incorporate 시킨 Zn이 ZnO로 존재하지 않는다는 사실을 X-ray pattern으로 확인하였으며 Zn이 vapor 상태로 CeO<sub>2</sub>에 incorporate 되었는지의 여부는 원자흡수분광법(Atomic absorption spectroscopy)으로 확인하고 ZnCe<sub>1+y</sub>O<sub>2</sub>계에 존재하는 impurity는 방출분광법(Emission spectroscopy)으로 분석하였다.

불순물의 분석표는 Table 1과 같다.

Table 1. Impurities in  $ZnCe_{1+y}O_2$  (ppm)

Elements	Elements
Fe 5	Cu 3
Ni 4	Mg 1
Al 3	Cr 1
Ca 1	Si 1
Co 4	Mn 2

### 2.3 CO, O<sub>2</sub> 제조 및 반응온도 조절

반응에 사용된 CO 및 O<sub>2</sub>는 다음과 같은 방법에 따라 제조되었다. CaCO<sub>3</sub>와 Zn powder를 혼합하여 800°C로 가열하고 (CaCO<sub>3</sub>+Zn→CaO+ZnO+CO) 발생되는 기체를 진공수집기에 수집하였다. KClO<sub>3</sub>를 MnO<sub>2</sub> 측매하에서 600°C로 가열하여 발생되는 기체를 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaCl<sub>2</sub> 및 glass wool로 purify한 다음 진공수집기에 수집하여 사용하였다. 반응기체의 측정은 pirani 계기 및 전공이온화 계기 등을 사용하였으며 기체분압을 조절하였다. 반응온도 조절은 시료용기를 반응의 최적 온도 영역에 두고 Pt-Rh thermocouple을 이용하여 자동온도 조절기로 조절하고 thermocouple에 연결된 pyrometer로 온도를 확인하였다.

### 2.4 전기전도도 측정 및 반응속도 측정

전기전도도의 측정은 이미 보고된<sup>11~14</sup> 바와 같이 standard four probe dc technique를 사용하였으며 전극으로는 불활성 전극인 백금선을 사용하였다. 백금선의 끝을 시료 표면에 판 4개의 구멍에 접촉시키고 ohmic contact를 유지하기 위하여 특수하게 고안된 spring type을 제작 사용하였다. 시료에 걸리는 전위차는 시료의 한쪽에 있는 두 백금선에 Leeds & Northrup type E-Galvanometer와 K-4 potentiometer를 연결하여 측정하였으며, 전류는 시료의 바깥쪽 두 백금선에 Keithley 610 B Electrometer로 측정하였다. 이때 가변저항기를 사용하여 시료에 흐르는 전류를  $10^{-7}$ ~ $10^{-3}$  ampere로 유지하고 전위차는 6.7~2.3 volt로 유지하였다. 전도도 측정 시 전체회로는 teflon-insulated coaxial cable을 사용하여 차폐하였으며, 시료 주위에는 furnace로 부터 오는 전장 및 자장의 변화로 인하여 생

기는 noise를 방지하기 위하여 stainless pipe를 씌워주고 이를 ground 시켰다. 산화반응 속도의 측정은 bed-type reactor를 사용하여 측정하였으며, 반응 용기의 부피는 180ml이며, preheater를 설치하여 반응 온도 구간에서 반응물의 온도가 반응속도를 측정하려고 하는 온도에 있게 하였다.

### 3. 실험결과

Fig. 1에서 ZnCe<sub>1+y</sub>O<sub>2</sub>의 전기전도도는 400°C에서  $1 \times 10^2$ (ohm·cm)<sup>-1</sup>~ $1 \times 10^6$ (ohm·cm)<sup>-1</sup> 범위에 있다. 본 연구에서는 catalyst surface에 흡착되는 CO의 흡착과정을 알아보기 위하여 CO의 분압을 각기 달리 하면서 전기전도도를 측정하였다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 전기전도도의 값은 시간이 경과됨에 따라 증가하였으며 CO 분압의 영향을 크게 받는다. 즉 CO 분압이 증가함에 따라 전기전도도는 증가하였으며, equilibrium이 형성되는 시간은 대략 같다. Fig. 1의 결과로서 측매표면에 흡착되는 CO는 electron donor로서 작용하는 것을 알 수 있다. 왜냐하면 흡착 과정에서의 activation energy가 10.6 kcal 이상으로서 chemisorption이기 때문이다.

Fig. 2는 400°C에서 산소의 흡착 과정을 알아보기 위한 실험으로서 O<sub>2</sub>의 흡착은 근본적으로 CO의 흡착에 비하여 상당히 빠르다. 즉 O<sub>2</sub>의 분압이 증가함에 따라 전기전도도는 감소 되

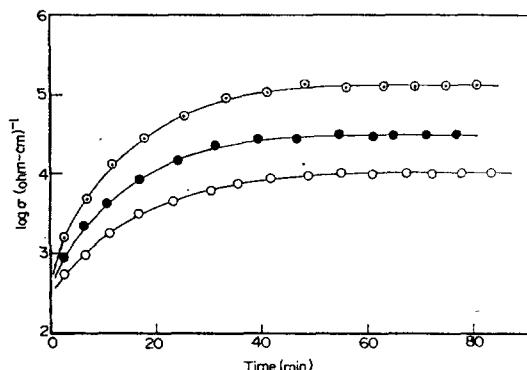


Fig. 1. Electrical conductivities of  $ZnCe_{1+y}O_2$  at various partial pressures of carbon monoxide as a function of time at 400°C.  $P_{CO}$ : ○ ; 30 torr, ● ; 45 torr, ⊙ ; 60 torr.

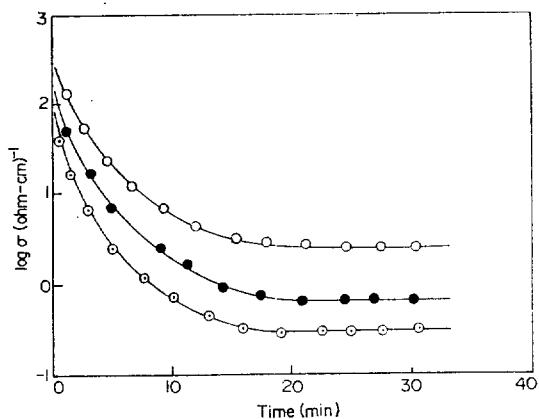


Fig. 2. Electrical conductivities of ZnCe<sub>1+y</sub>O<sub>2</sub> at various partial pressures of oxygen as a function of time at 400°C. P<sub>O<sub>2</sub></sub>: ○; 21 torr, ●; 32 torr, ⊙; 40 torr

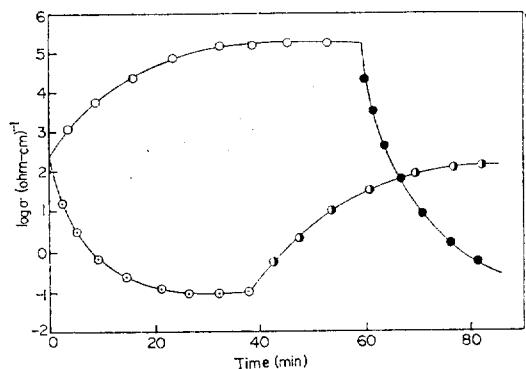


Fig. 3. Conductivity changes of ZnCe<sub>1+y</sub>O<sub>2</sub> under 70 torr carbon monoxide and after the introduction of 70 torr oxygen, and under 38 torr oxygen and after the introduction of 76 torr carbon monoxide as a function of time at 400°C. P<sub>CO</sub>: ○; 70 torr, ●; 76 torr, P<sub>O<sub>2</sub></sub>: ○; 38 torr, ●; 70 torr.

있으며 equilibrium ① 이루어지는 시간은 CO가 흡착되는 시간에 비하여 상당히 짧다. 이 때에는 ZnCe<sub>1+y</sub>O<sub>2</sub> 가 n-type 임을 예측케 하고 O<sub>2</sub> 의 부분 차수가 1/2 ①므로 흡착과정에서 반응분자가 O<sup>-</sup>로 흡착될 수 있는 가능성을 제시한다.

Fig. 3은 400°C에서 ZnCe<sub>1+y</sub>O<sub>2</sub>에 CO가 흡착한 후에 O<sub>2</sub>의 흡착을 알기 위하여 얻은 것으로 P<sub>CO</sub>=70torr에 의하여 증가된 전기전도도 보다 P<sub>O<sub>2</sub></sub>=70torr에 의하여 감소된 전기전도도가 대략 2배 정도이다. 즉 ZnCe<sub>1+y</sub>O<sub>2</sub>의 conduction

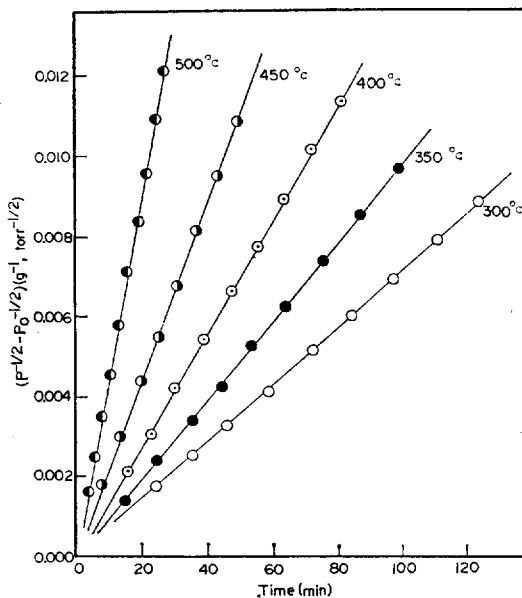


Fig. 4. Reaction rates of the oxidation of CO on ZnCe<sub>1+y</sub>O<sub>2</sub> at temperatures from 300 to 500°C. P<sub>CO</sub>=80 torr; P<sub>O<sub>2</sub></sub>=40 torr; ZnCe<sub>1+y</sub>O<sub>2</sub>=0.5g; P, total pressure; P<sub>O<sub>2</sub></sub>, total initial pressure.

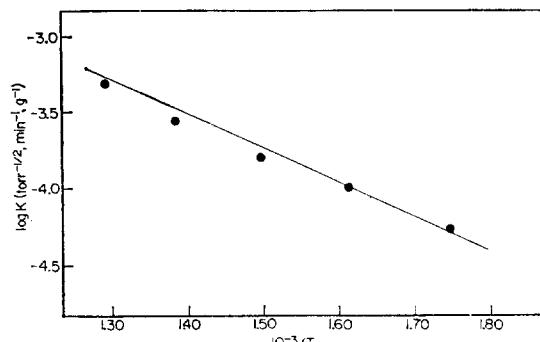


Fig. 5. Arrhenius plot for the reaction rate of the oxidation of carbon monoxide on ZnCe<sub>1+y</sub>O<sub>2</sub> catalyst.

carrier가 electron이라고 볼 때, O<sub>2</sub>의 흡착은 CO의 흡착 과정에서 donate 되는 electron concentration 보다 2배의 electron 을 withdraw 할 수 있다는 것을 암시한다.

Fig. 4는 300~500°C에서 CO의 산화 반응 속도를 측정한 결과이다. (P<sup>-0.5</sup> - P<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>-0.5</sup>) vs. time 은 좋은 직선관계를 나타내었으며 이 반응온도 영역에서 CO의 산화반응속도가 1.5 차 임을 나타낸다. 즉 rate = kP<sub>CO+O<sub>2</sub></sub><sup>3/2</sup>과 같은 rate law 를

Table 2. Temperature dependence of rate constant for CO oxidation on  $\text{ZnCe}_{1+y}\text{O}_2$

$T, ^\circ\text{C}$	$1000/T$	$\frac{1}{2}k$ (torr $^{-1/2}$ , min $^{-1}$ , g $^{-1}$ )
300	1.75	$7.10 \times 10^{-5}$
350	1.61	$9.85 \times 10^{-5}$
400	1.49	$1.42 \times 10^{-4}$
450	1.38	$2.29 \times 10^{-4}$
500	1.29	$5.00 \times 10^{-4}$

Table 3. Dependence on  $P_{\text{CO}}$  and  $P_{\text{O}_2}$  for rate of CO oxidation on  $\text{ZnCe}_{1+y}\text{O}_2$ .

$T, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{CO}}$	$P_{\text{O}_2}$	$0.5V, \text{ torr g}^{-1}, \text{ min}^{-1}$
300	80	40	0.14
300	79	20	0.10
300	39	19	0.05
500	81	40	1.01
500	40	20	0.36
500	80	21	0.72

confirm 할 수 있다.

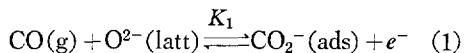
Fig. 4의 data로 부터 각 온도에서 rate constant를 collection 한 결과는 Table 2와 같다. Table 2의 data를 Arrhenius plot ( $\ln k$  vs.  $1/T$ ) 한 결과 Fig. 5에서 보는 바와 같이 좋은 직선관계를 얻었으며 Arrhenius plot에서 얻은 activation energy는 10.6 kcal/mol이다. Table 3은 partial order를 결정하기 위하여 300°C 및 500°C에서 속도를 측정한 결과이다. 이 데이터로 부터 CO 및 O<sub>2</sub>에 관하여 power를 계산하면 각각 1 및 1/2을 얻을 수 있다.

#### 4. 논 의

Fig. 4에서 CO의 산화 반응속도는  $\frac{-dp}{dt} = k(P_{\text{CO}} + P_{\text{O}_2})^{1.5}$  와 같고 Fig. 5의 slope로 부터 얻은 활성화에너지 값은 10.6 kcal/mol이다. Table 2에서 속도상수는 온도증가와 더불어 증가하였으며 Table 2에서 얻은 부분차수는 CO에 대하여 1차 O<sub>2</sub>에 대하여 0.5 차이다. 따라서 ZnCe<sub>1+y</sub>O<sub>2</sub> 상에서 CO의 산화반응 속도식은  $\frac{-dp}{dt} = kP_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}^{1/2}$  과 같다.

#### Possible Adsorption Site of CO in $\text{ZnCe}_{1+y}\text{O}_2$

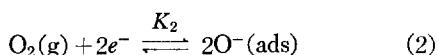
Fig. 1에서 전기전도도 값은 CO의 분압이 증가함에 따라 증가하였다. ZnCe<sub>1+y</sub>O<sub>2</sub> 상에서 lattice oxygen이 CO의 adsorption site 일 경우 전기전도도 값은 다음과 같은 평형식을 만족한다.



식(1)에서 O<sup>2-</sup>(latt)는 ZnCe<sub>1+y</sub>O<sub>2</sub>의 lattice oxygen이고 e<sup>-</sup>는 전기전도 전자이다. 식(1)에서 CO의 분압이 증가하면 평형은 우측으로 이동하고 e<sup>-</sup>의 농도는 증가한다. 즉 (e<sup>-</sup>) 증가는 전기전도도를 증가시키므로 Fig. 1의 전기전도도 테이타는 평형식 (1)을 만족한다.

#### Possible Adsorption Site of O<sub>2</sub> in $\text{ZnCe}_{1+y}\text{O}_2$

Fig. 2에서 전기전도도 값은 O<sub>2</sub>의 분압이 증가함에 따라 감소하였다. ZnCe<sub>1+y</sub>O<sub>2</sub> 상에서 Zn vapor의 incorporation에 기인되는 ( $V_{\text{O}-2e'}$ ) defect가 생성되었을 경우 O<sub>2</sub>의 흡착은 산소 공위이고, 이 공위에 trap 되어 있는 전자의 이동에 따라 전기전도도가 감소된다고 사료된다. 즉 산소 공위에 trap 된 전자는 이 공위에 흡착된 산소의  $\pi_{2p}^*$  orbital에 paired되어 O-O bond order를 reduce 하므로서 double bond를 single bond로 약화시키고 peroxy O<sub>2</sub><sup>2-</sup>(ads)를 만든다. 그러나 Table 2에서 산출된 O<sub>2</sub>의 partial order는 1/2이므로 peroxy는 ZnCe<sub>1+y</sub>O<sub>2</sub>의 O-vacancy로부터 1개의 전자를 더 수용하므로서 O<sup>-</sup>(ads)로 흡착된다고 사료된다. 따라서 전기전도도 테이타와 kinetic 테이타를 동시에 만족하는 평형식은 다음과 같다.



식(2)에서 O<sup>-</sup>(ads)는 산소 공위에 흡착된 원자이고 e<sup>-</sup>는 이 공위에 trap 되어 있는 전기전도 전자이다.

식(2)에서 O<sub>2</sub> 분압의 증가는 평형을 우측으로 이동시키므로 Fig. 2의 전기전도도 테이타는 식(2)를 만족케 한다.

Table 3의 kinetic data에 따르면 CO의 산화반응 속도는 CO 및 O<sub>2</sub>의 분압이 증가함에 따라 증가하였다. 따라서 CO<sub>2</sub> 생성 속도는 CO<sub>2</sub><sup>-</sup>(ads) 및 O<sup>-</sup>(ads)의 농도에 비례하므로 다음과 같은 소반응이 제안된다.

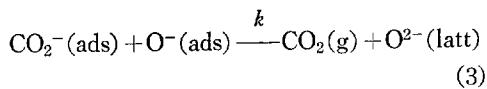


Fig. 3은 ZnCe<sub>1+y</sub>O<sub>2</sub> 측면에 흡착되는 CO 및 O<sub>2</sub>의 흡착 속도와 반응분자중 CO 또는 O<sub>2</sub>가 흡착된 다음 다른 반응분자의 흡착에 따른 전기전도도 값을 비교한 것이다. Fig. 3에서 처음 P<sub>CO</sub>=70 torr를 도입하여 전기전도도의 증가가 평형을 유지할때, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=70 torr를 도입한 결과 전기전도도는 CO를 도입하기 전의 전기전도도 값보다 더욱 감소하여 P<sub>O<sub>2</sub></sub>=38 torr를 도입하여 감소된 전기전도도 값으로 감소된다. 또한 P<sub>O<sub>2</sub></sub>=38 torr 도입하여 전기전도도의 감소가 평형을 유지할때 P<sub>CO</sub>=76 torr를 도입한 결과 전기전도도는 P<sub>O<sub>2</sub></sub>=38 torr를 도입하지 않았을 때의 값으로 증가하여 평형에 도달한다. 즉 전기전도도의 증가 감소는 반응속도론적으로 구한 CO 및 O<sub>2</sub>의 부분차수를 만족한다. 즉 Table 3의 데이터로 부터 구한 부분차수는 CO에 대하여 1차, O<sub>2</sub>에 대하여 1/2 차이다. CO는 분자상태로 흡착하고 O<sub>2</sub>는 원자 상태로 흡착한다. 따라서 P<sub>O<sub>2</sub></sub>=38 torr 도입하여 변화된 전기전도도 값은 P<sub>CO</sub>=76 torr 도입하여 변화된 전기전도도 값과 같고 P<sub>CO</sub>=70 torr 도입하여 변화된 값은 P<sub>O<sub>2</sub></sub>=70 torr 도입하여 변화된 값의 1/2에 해당된다. 즉 평형식(1)에 따라 CO는 CO<sup>-</sup>로 흡착하여 한개의 분자가 1개의 전기전도도 전자를 생성하고 O<sub>2</sub>는 평형식(2)에 따라 O<sup>-</sup>로 흡착하여 1개의 분자가 2개의 전기전도도 전자를 reduce 하므로서 Fig. 3의 전기전도도의 증가 감소가 식(1) 및 (2)를 만족한다. 또한, CO의 흡착 과정과 O<sub>2</sub> 흡착 과정에서 O<sub>2</sub>의 흡착은 CO의 흡착에 비하여 상당히 빠르다.

**반응속도식의 이론적 유도.** 평형식(1)에서 평형상수 K<sub>1</sub>은 다음과 같다.

$$K_1 = \frac{(\text{CO}_2^-)(\text{e}^-)}{(\text{CO})(\text{O}^{2-})}$$

윗 식에서  $(\text{CO}_2^-) = \frac{K_1(\text{CO})(\text{O}^{2-})}{(\text{e}^-)}$ 이며 평형식(2)에서 평형상수 K<sub>2</sub>는 다음과 같다.

$$K_2 = \frac{(\text{O}^-)^2}{(\text{O}_2)(\text{e}^-)^2}$$

이 식에서  $(\text{O}^-) = (K_2)^{1/2}(\text{O}_2)^{1/2}(\text{e}^-)$ 와 같다. 식(3)에서 CO<sub>2</sub>의 생성 속도는 다음과 같다.

$$\frac{d(\text{CO}_2)}{dt} = k(\text{CO}_2^-)(\text{O}^-)$$

윗식에 ( $\text{CO}_2^-$ ) 및 ( $\text{O}^-$ )를 각각 대입하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{CO}_2)}{dt} &= \frac{kK_1(\text{CO})(\text{O}^{2-})}{(\text{e}^-)} (K_2)^{1/2}(\text{O}_2)^{1/2}(\text{e}^-) \\ &= kK_1(K_2)^{1/2}(\text{CO})(\text{O}_2)^{1/2}(\text{O}^{2-}) \\ &\simeq K'(\text{CO})(\text{O}_2)^{1/2} \end{aligned}$$

이 속도식은 평형식(1) 및 (2)와 식(3)으로부터 유도된 것으로 실현 데이터로 부터 얻은 속도식과 일치된다. 따라서 ZnCe<sub>1+y</sub>O<sub>2</sub> 상에서 CO의 산화 반응 메카니즘은 식(1), (2) 및 (3)과 같고 식(1)과 같은 과정이 유효과정으로 사료된다. Ce<sub>1+y</sub>O<sub>2</sub>에 Zn vapor의 incorporation은 extrinsic region에서 쉽게 O-vacancy를 형성하고 O-vacancy에 trap된 electron이 neutral molecule의 molecular orbital에 전자를 back donation 하므로서 O-vacancy에 O<sup>-</sup>(ads)로 흡착되며 이 O<sup>-</sup>(ads)가 lattice에 흡착된 반응 분자와 반응하여 ZnCe<sub>1+y</sub>O<sub>2</sub>가 전형적인 n-type 반도체 측면에의 기능을 가지게 된다.

본 연구를 수행함에 있어서 재정적인 지원을 해준 한국 과학재단에 감사한다.

### 인용 문헌

1. G. Brauer, L. A. Gingerich and U. Holtschmidt, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **16**, 77 (1960).
2. D. J. B. Bevan and J. Kordis, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1509 (1964).
3. G. Brauer and H. Gradinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **227**, 89 (1954).
4. D. J. M. Bevan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1**, 49

- (1955).
5. C. J. Kevane, *Phys. Rev.*, **133**, 1431 (1964).
  6. P. Kofstad and A. Z. Hed, *J. Amer. Cer. Soc.*, **50**, 681 (1967).
  7. J. Rudolph, *Z. Naturforsch.*, **14**, 727 (1959).
  8. E. H. Greener *et al.*, "Rare Earth Research II," Science Publisher, New York, 1964.
  9. R. N. Blumenthal and J. E. Laubach, in "Anisotropy in Single-Crystal Compounds," Vol II, Plenum Press, New York, 1968.
  10. R. N. Blumenthal, P. W. Lee and R. J. Panleiner, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 123 (1971).
  11. L. B. Valdes, *Proc. IRE*, **42**, 420 (1954).
  12. J. S. Choi and K. H. Yoon, *J. Phys. Chem.*, **74**, 1095 (1970).
  13. J. S. Choi and K. H. Kim, *ibid.*, **80**, 666 (1976).
  14. K. H. Kim and J. S. Choi, *ibid.*, **85**, 2447 (1981).