

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

金奎弘<sup>†</sup> · 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<sup>†</sup> 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 0.5 차를 나타내는 속도식에 따랐으며 격자점의 산소와 Zn 도프에 기인되어 생성된 V<sub>o</sub>-2e' 결함이 CO 및 O<sub>2</sub>의 활성화 sites로 작용되었다. 전기전도도 데이터와 rate law로부터 산화반응 메카니즘이 규명되었으며 율속과정이 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

이산화세륨에 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 stoichiometry로부터 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> 등이 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 stoichiometry로부터 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>atmO<sub>2</sub> 하에서 CeO<sub>2</sub>의 전기전도도가 1,200°C 이하에서 P<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>-1/5.7</sup>에 비례하며, 1,200°C 이상에서는 전기전도도가 산소압력의 영역을 적게 받는다는 연구발표를 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 최초로 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 산소압력 의존도는 P<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>-1/5</sup>~P<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>-1/5.7</sup>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 반도체성을 연구하기 위하여 CeO<sub>2</sub>에 Zn을 incorporation시킨 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 촉매로서의 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 sintering한 다음 1,000°C에서 약 40시간 진공 annealing 하였다.

Annealing된 CeO<sub>2</sub> powder를 석영튜브에 분산시키고 이튜브의 상단에 고순도(99.99%)의 Zn 금속을 고정시킨 다음 서서히 진공시켜 튜브의 압력이 1×10<sup>-5</sup>torr 되게 하였다. 튜브를 sealing한 다음 650°C에서 장시간 가열하여 공기중에서 급냉하였다. 이와같이 제조된 ZnCe<sub>1+y</sub>O<sub>2</sub> powder의 일부를 취하여 Perkin-Elmer mould를 사용하여 pelleting한 다음 1.6×3.9×6mm<sup>3</sup>의 크기로 잘라서 etching 용액으로 etching하고 증류수로 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 pelleting한 다음 대기중에서 900°C로 20시간 sintering하고 1,000°C에서 약 40시간 진공 annealing 하였다. Annealing된 pellet들은 1.3×3.8×6.2mm<sup>3</sup>의 크기로 각각 썬 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 증류수로 세척한 다음 오븐에서 건조하였다. 이상과 같은 방법으로 제조된 CeO<sub>2</sub> pellet를 석영튜브에 넣고 이 튜브의 상단에 99.99% 고순도의 Zn 금속조각을 고정시킨 다음 tube의 압력이 1×10<sup>-5</sup>torr 되도록 진공시키고 650°C에서 장시간 가열하였다. 가열된 tube를 공기중에서 급냉하여 묽은 질산 및 20% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 용액으로 etching하여 진공오븐에서 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 incorporate시킨 Zn이 ZnO로 존재하지 않는다는 사실을 X-ray pattern으로 확인하였으며 Zn이 vapor 상태로 CeO<sub>2</sub>에 incorporate되었는지의 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) 발생하는 기체를 진공수집기에 수집하였다. KClO<sub>3</sub>를 MnO<sub>2</sub> 촉매하에서 600°C로 가열하여 발생하는 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 진공이온화 계기등을 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 안쪽에 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<sup>-7</sup>~10<sup>-3</sup> ampere로 유지하고 전위차는 6.7~2.3 volt로 유지하였다. 전도도 측정시 전체회로는 teflon-insulated coaxial cable을 사용하여 차폐 하였으며, 시료 주위에는 furnace로부터 오는 전장 및 자장의 변화로 인하여 생

기는 noise를 방지하기 위하여 stainless pipe를 씌워주고 이를 ground시켰다. 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  $ZnCe_{1+y}O_2$ 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 작게 달리 하면서 전기전도도를 측정하였다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 전기전도도의 값은 시간이 경과됨에 따라 증가하였으며 CO분압의 영향을 크게 받는다. 즉 CO분압이 증가함에 따라 전기전도도는 증가하였으며, equilibrium이 형성되는 시간은 대략 같다. Fig. 1의 결과로서 촉매표면에 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 감소되

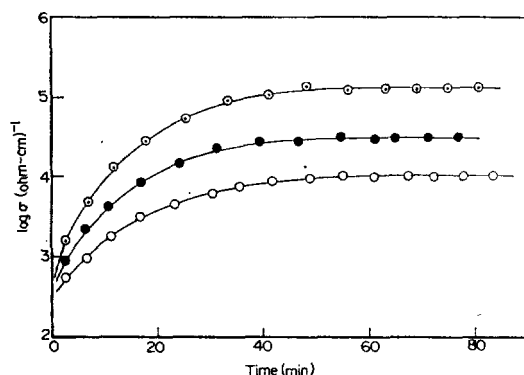


Fig. 1. Electrical conductivities of  $ZnCe_{1+y}O_2$  at various partial pressures of carbon monoxide as a function of time at 400°C.  $P_{CO}$ : ○; 30torr, ●; 45 torr, ⊙; 60torr.

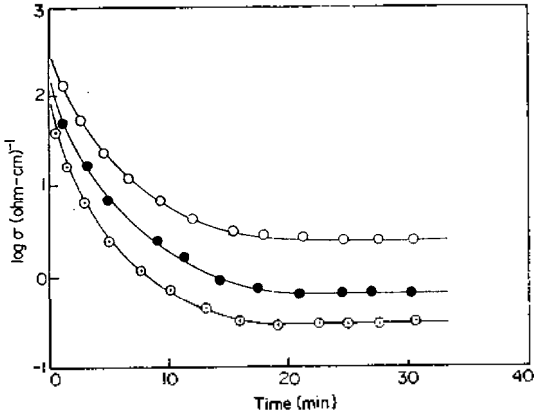


Fig. 2. Electrical conductivities of ZnCe<sub>1+y</sub>O<sub>2</sub> at various partial pressures of oxygen as a function of time at 400°C. P<sub>O<sub>2</sub></sub>: ○; 21 torr, ●; 32 torr, ⊙; 40 torr

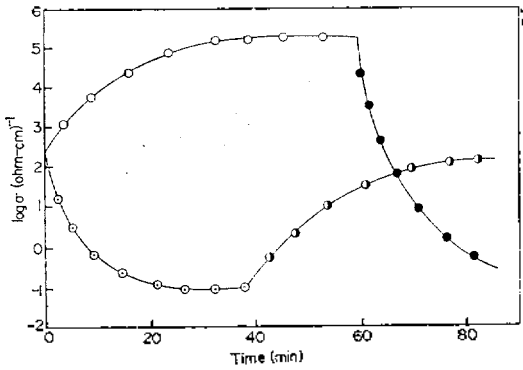


Fig. 3. Conductivity changes of ZnCe<sub>1+y</sub>O<sub>2</sub> under 70 torr carbon monoxide and after the introduction of 70 torr oxygen, and under 38 torr oxygen and after the introduction of 76 torr carbon monoxide as a function of time at 400°C. P<sub>CO</sub>: ○; 70 torr, ●; 76 torr, P<sub>O<sub>2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

있으며 equilibrium 이 이루어지는 시간은 CO가 흡착되는 시간에 비하여 상당히 짧다. 이 데이터는 ZnCe<sub>1+y</sub>O<sub>2</sub>가 n-type임을 예측케하고 O<sub>2</sub>의 부분 차수가 1/2이므로 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 전기전도도보다 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

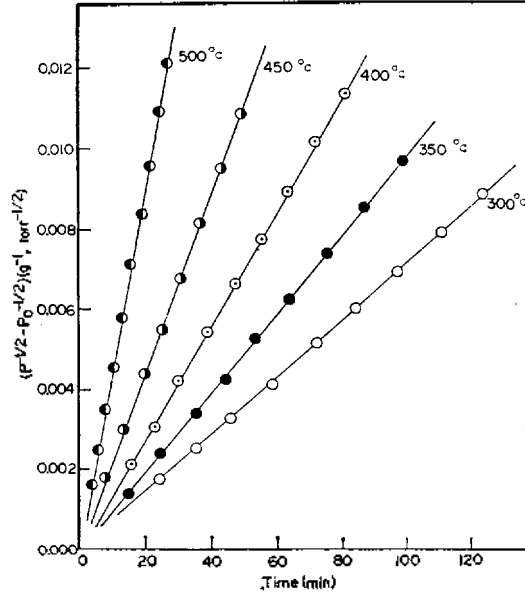


Fig. 4. Reaction rates of the oxidation of CO on ZnCe<sub>1+y</sub>O<sub>2</sub> at temperatures from 300 to 500°C. P<sub>CO</sub>=80 torr; P<sub>O<sub>2</sub></sub>=40 torr; ZnCe<sub>1+y</sub>O<sub>2</sub>=0.5g; P, total pressure; P<sub>0</sub>, total initial pressure.

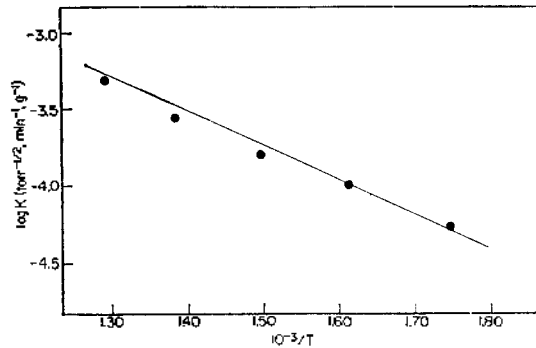


Fig. 5. Arrhenius plot for the reaction rate of the oxidation of carbon monoxide on ZnCe<sub>1+y</sub>O<sub>2</sub> catalyst.

carrier가 electron이라고 볼 때, O<sub>2</sub>의 흡착은 CO의 흡착 과정에서 donate되는 electron concentration보다 2배의 electron을 withdraw할 수 있다는 것을 암시한다.

Fig. 4는 300~500°C에서 CO의 산화 반응 속도를 측정할 결과이다. (P<sup>-0.5</sup> - P<sub>0</sub><sup>-0.5</sup>) vs. time은 좋은 직선관계를 나타내었으며 이 반응은도 영역에서 CO의 산화반응속도가 1.5차임을 나타낸다. 즉 rate=kP<sub>CO+O<sub>2</sub></sub><sup>3/2</sup>과 같은 rate law를

Table 2. Temperature dependence of rate constant for CO oxidation on  $ZnCe_{1+y}O_2$

T, °C	1000/T	$\frac{1}{2}k$ (torr <sup>-1/2</sup> , min <sup>-1</sup> , g <sup>-1</sup> )
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  $P_{CO}$  and  $P_{O_2}$  for rate of CO oxidation on  $ZnCe_{1+y}O_2$ .

T, °C	$P_{CO}$	$P_{O_2}$	0.5V, torr g <sup>-1</sup> , min <sup>-1</sup>
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.

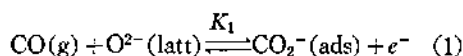
Fig. 4의 data로부터 각 온도에서 rate constant를 collection한 결과는 Table 2와 같다. Table 2의 data를 Arrhenius plot ( $\ln k$  vs.  $1/T$ )한 결과 Fig. 5에서 보는 바와 같이 좋은 직선관계를 얻었으며 Arrhenius plot에서 얻은 activation energy는 10.6kcal/mol이다. Table 3은 partial order를 결정하기 위하여 300°C 및 500°C에서 속도를 측정된 결과이다. 이 데이터로부터 CO 및 O<sub>2</sub>에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

#### 4. 논 의

Fig. 4에서 CO의 산화 반응속도는  $\frac{-dp}{dt} = k(P_{CO} + P_{O_2})^{1.5}$ 와 같고 Fig. 5의 slope로부터 얻은 활성화에너지 값은 10.6kcal/mol이다. Table 2에서 속도상수는 온도증가와 더불어 증가하였으며 Table 2에서 얻은 부분차수는 CO에 대하여 1차 O<sub>2</sub>에 대하여 0.5차이다. 따라서  $ZnCe_{1+y}O_2$  상에서 CO의 산화반응 속도식은  $\frac{-dp}{dt} = kP_{CO} P_{O_2}^{1/2}$ 과 같다.

#### Possible Adsorption Site of CO in $ZnCe_{1+y}O_2$ .

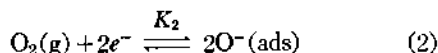
Fig. 1에서 전기전도도 값은 CO의 분압이 증가함에 따라 증가하였다.  $ZnCe_{1+y}O_2$  상에서 lattice oxygen이 CO의 adsorption site일 경우 전기전도도 값은 다음과 같은 평형식을 만족한다.



식(1)에서 O<sup>2-</sup>(latt)는  $ZnCe_{1+y}O_2$ 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 데이터는 평형식 (1)을 만족한다.

#### Possible Adsorption Site of O<sub>2</sub> in $ZnCe_{1+y}O_2$ .

Fig. 2에서 전기전도도 값은 O<sub>2</sub>의 분압이 증가함에 따라 감소하였다.  $ZnCe_{1+y}O_2$  상에서 Zn vapor의 incorporation에 기인되는 (V<sub>O</sub>-2e<sup>-</sup>) defect가 생성되었을 경우 O<sub>2</sub>의 흡착은 산소 공위이고, 이 공위에 trap되어 있는 전자의 이동에 따라 전기전도도가 감소된다고 사료된다. 즉 산소 공위에 trap된 전자는 이 공위에 흡착된 산소의 π<sub>2p</sub>\* orbital에 paired되어 O-O bond order를 reduce하므로서 double bond를 single bond로 약화시키고 peroxo O<sub>2</sub><sup>2-</sup>(ads)를 만든다. 그러나 Table 2에서 산출된 O<sub>2</sub>의 partial order는 1/2이므로 peroxo는  $ZnCe_{1+y}O_2$ 의 O-vacancy로부터 1개의 전자를 더 수용하므로서 O<sup>-</sup>(ads)로 흡착된다고 사료된다. 따라서 전기전도도 데이터와 kinetic 데이터를 동시에 만족하는 평형식은 다음과 같다.



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

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

Table 3의 kinetic data에 따르면 CO의 산화 반응 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.

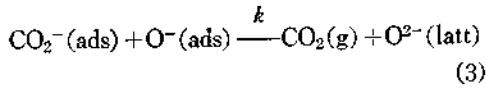


Fig. 3은 ZnCe<sub>1+y</sub>O<sub>2</sub> 촉매표면에 흡착되는 CO 및 O<sub>2</sub>의 흡착 속도와 반응분자중 CO 또는 O<sub>2</sub>가 흡착된 다음 다른 반응분자의 흡착에 따른 전기전도도 값을 비교한 것이다. Fig. 3에서 처음 P<sub>CO</sub>=70 torr를 도입하여 전기전도도의 증가가 평형을 유지할때, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=70 torr를 도입한 결과 전기전도도는 CO를 도입하기전의 전기전도도 값보다 더욱 감소하여 P<sub>O<sub>2</sub></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 데이터로부터 구한 부분차수는 CO에 대하여 1차, O<sub>2</sub>에 대하여 1/2차이다. 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 하므로써 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.

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

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

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

이식에서  $(\text{O}^-) = (K_2)^{1/2}(\text{O}_2)^{1/2}(e^-)$ 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 (CO<sub>2</sub><sup>-</sup>) 및 (O<sup>-</sup>)를 각각 대입하면 다음과 같다.

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

이 속도식은 평형식(1) 및 (2)와 식(3)으로부터 유도된 것으로 실험 데이터로부터 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 과정이율속과정으로 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 하므로써 O-vacancy에 O<sup>-</sup>(ads)로 흡착되게 하고 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 촉매로서의 기능을 가지게 된다.

본 연구를 수행함에 있어서 재정적인 지원을 해준 한국 과학재단에 감사한다.

#### 인 용 문 헌

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. Allgem. 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. Panlener, *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).