

## 제 10 장 촉매반응과 촉매반응기(Catalysis and Catalytic Reactor)

촉매는 반응이 일어나는 경우에 대부분 관여하는 물질입니다. 근래의 들어와 대량 생산 공정에는 거의 모두 촉매를 사용합니다. 이 장에서는 불균일 촉매만 다

### 10.1 촉매

#### 10.1.1 정의

촉매는 반응속도에는 영향을 주지만 공정을 변화시키지 않는 물질이다. 촉매는 일반적으로 반응에서 다른 분자경로를 촉진시킴으로써 반응속도를 변화시킨다.

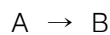
#### 10.1.2 촉매의 특성

촉매는 균일촉매와 불균일촉매가 있다. 균일촉매는 반응물(생성물)과 촉매가 같은 상이고, 불균일촉매는 상이 같지 않다. 이 장에서는 불균일촉매만을 다루겠다. 촉매반응은 유체-고체계면에서 일어나기 때문에 계면의 면적을 크게 하는 것이 필요하다. 촉매들의 경우에 있어서 이 면적은 다공성 구조에 의해서 제공된다. 즉 고체에서는 많은 미세 세공들이 있어 이 세공들의 표면이 반응속도를 높이는데 필요한 면적을 제공한다. 촉매 10g은 미식축구장의 면적보다 큰 면적을 갖고 있다.

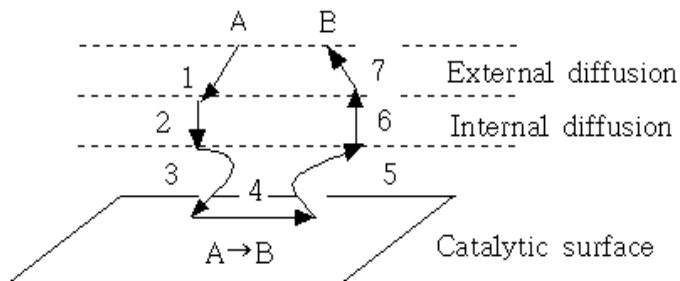
#### \*촉매의 종류

- i) 다공성 촉매: 기공에 비해서 큰 면적을 가진 촉매
- ii) 분자체: 선택적 투과반응이 가능하며, 점토와 제올라이트가 있다.
- iii) 모노리스: 압력강화와 열을 제거하는 공정에 이용되는 비다공성 촉매를 말한다.
- iv) 담지촉매: 촉매가 담체라고 하는 표면적이 넓은 물질 위에 미세한 활성물질 입자가 분산된 형태로 이루어져 있다. 이러한 촉매를 담지촉매라 한다.

### 10.2 촉매반응단계



- i) 벌크유체로부터 촉매입자 외부표면으로 A의 물질전달
- ii) 입자내부로의 A의 확산
- iii) 촉매표면에서 A의 흡착
- iv) A의 표면반응으로 B의 생성
- v) 표면에서 B의 탈착
- vi) 입자 내부로부터 외부표면으로 B의 확산
- vii) 고체표면에서 벌크유체로 B의 물질전달

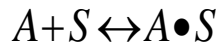


불균일 촉매반응단계

※ 총괄반응속도는 반응메카니즘에서 가장 느린 단계의 속도와 같다.

### 10.2.3 흡착등온선

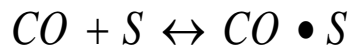
문자 S는 임의의 활성점을 나타내며, 단독으로 표기된 것은 활성점 위에 원자나 분자 또는 착화합물이 흡착되지 않은 빈자리(vacant site)를 나타낸다. S가 다른 문자와 결합되어 있는 것은 A의 한단위가 활성점 S에 흡착된 것을 의미한다.



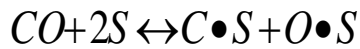
주어진 계에 대한 활성점의 전체농도는

$$C_t = C_v + C_{A \cdot S} + C_{B \cdot S}$$

분자흡착(=비해리흡착)



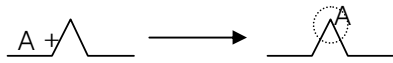
해리흡착



분자흡착(=비해리흡착)을 하느냐 해리흡착을 하느냐 하는 것은 표면조건에 좌우된다. 일산화탄소는 흡착된 다음에는 더는 반응을 하지 않기 때문에 단지 흡착과정의 고려만 필요하다.

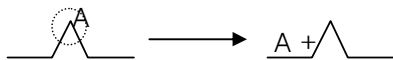
일산화탄소 분자의 표면 부착 속도(rate of attachment)가 일산화탄소의 분압과 빈자리의와의 곱에 비례한다.

$$\text{부착(흡착)속도} = k_A P_{CO} C_v$$



표면에서 일산화탄소 분자들의 탈착은 분자들에 의해 점유된 활성점의 농도에 비례한다.

$$\text{이탈(탈착)속도} = k_{-A} C_{CO \cdot S}$$



총괄흡착속도는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$r_{AD} = k_A P_{CO} C_v - k_{-A} C_{CO \cdot S}$$

$$\text{흡착평형상수 } K_A = k_A / k_{-A}$$

$$r_{AD} = k_A \left( P_{CO} C_v - \frac{C_{CO \cdot S}}{K_A} \right) \quad (10-4)$$

일산화탄소가 촉매상에 흡착되는 유일한 물질이기 때문에 활성점 수지는

$$C_t = C_v + C_{CO \cdot S} \quad (10-5)$$

평형에서의 총괄흡착속도는 0이다. 식(10-4)의 우변을 0으로 두면

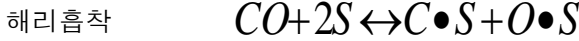
$$C_{CO \cdot S} = K_A C_v P_{CO} \quad (10-6)$$

식(10-5)의 Cv를 식(10-6)에 대입하면

$$C_{CO \cdot S} = K_A C_v P_{CO} = K_A P_{CO} (C_t - C_{CO \cdot S})$$

$$C_{CO \cdot S} = \frac{K_A P_{CO} C_t}{1 + K_A P_{CO}}$$

다음은 원자상태로 흡착되는 일산화탄소에 대한 등온식을 유도해보기로 한다.



총괄흡착속도는

$$r_{AD} = k_A P_{CO} C_v^2 - k_{-A} C_{O \cdot S} C_{C \cdot S}$$

$$r_{AD} = k_A \left( P_{CO} C_v^2 - \frac{C_{O \cdot S} C_{C \cdot S}}{K_A} \right)$$

평형에서  $r_{AD}=0$ 이다.

$$k_A P_{CO} C_v^2 = k_{-A} C_{O \cdot S} C_{C \cdot S}$$

$C_{O \cdot S} = C_{C \cdot S}$  에 대해서

$$C_{O \cdot S} = C_v \sqrt{K_A P_{CO}}$$

활성점 수지식에  $C_{O \cdot S}$  와  $C_{C \cdot S}$  를 대입하면

$$C_t = C_v + C_{O \cdot S} + C_{C \cdot S} = C_v + C_v (K_{CO} P_{CO})^{1/2} + C_v (K_{CO} P_{CO})^{1/2} = C_v (1 + 2(K_{CO} P_{CO})^{1/2})$$

Cv에 대하여 풀면

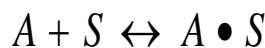
$$C_v = C_t / (1 + 2(K_{CO} P_{CO})^{1/2})$$

활성점 수지식에 대입하면  $C_{O \cdot S}$  에 대해 풀 수 있다.

$$C_{O \cdot S} = \frac{(K_A P_{CO})^{1/2} C_t}{1 + 2(K_A P_{CO})^{1/2}}$$

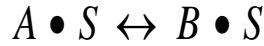
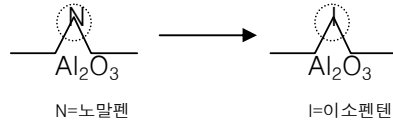
### 10.2.4 표면반응

고체표면에서 성분 A의 흡착속도는 다음과 같다



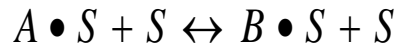
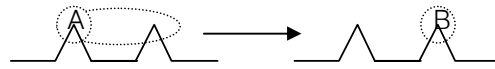
$$r_{AD} = k_A \left( P_A C_v - \frac{C_{A \cdot S}}{K_A} \right)$$

1. **단일 활성점** : 표면반응은 반응물이 오직 흡착된 지점에서만 반응이 이루어지는 단일 활성점 메커니즘이 될 수 있다.



$$r_s = k_s \left( C_{A \cdot S} - \frac{C_{B \cdot S}}{K_s} \right)$$

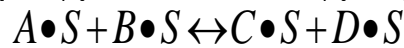
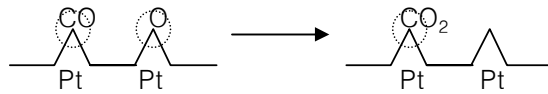
2. **이중활성점** : 표면반응은 흡착된 반응물이 생성물을 형성하기 위해 다른 활성점과 작용하는 이중활성점 반응 메커니즘이 될 수 있다.



$$r_s = k_s \left( C_{A \cdot S} C_v - \frac{C_{B \cdot S} C_v}{K_s} \right)$$

또 다른 이중활성점 메커니즘

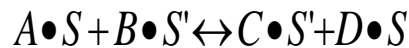
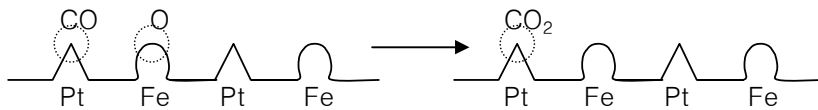
(ex : CO와 O사이의 반응과 같이 흡착된 두 성분 사이의 반응)



$$r_s = k_s \left( C_{A \cdot S} C_{B \cdot S} - \frac{C_{C \cdot S} C_{D \cdot S}}{K_s} \right)$$

이중점 메커니즘의 세번째

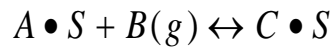
(CO와 O사이의 반응과 같이 서로 다른 유형의 활성점 S와 S'에 흡착된 두 성분사이의 반응)



$$r_s = k_s \left( C_{A \cdot S} C_{B \cdot S'} - \frac{C_{C \cdot S'} C_{D \cdot S}}{K_s} \right)$$

위에서 설명한 단일점 또는 이중점 메커니즘에 관련된 반응을 랭뮤어-힌셜우드 속도론을 따르는 반응이라고 한다.

3. 엘레이-리디얼 : 세 번째 메커니즘은 프로필렌과 벤젠의 반응에서와 같은 흡착된 분자오 기체상태 분자 간의 반응이다.



$$r_s = k_s \left( C_{A \cdot S} P_B - \frac{C_{C \cdot S}}{K_s} \right)$$

단일활성점	$A \cdot S \rightleftharpoons B \cdot S$	$-r'_A = \frac{k P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$
이중활성점	$A \cdot S + S \rightleftharpoons B \cdot S + S$	$-r'_A = \frac{k P_A}{(1 + K_A P_A + K_B P_B)^2}$
	$A \cdot S + B \cdot S \rightleftharpoons C \cdot S + S$	$-r'_A = \frac{k P_A P_B}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C)^2}$
<b>Eley - Rideal</b>	$A \cdot S + B(g) \rightleftharpoons C \cdot S$	$-r'_A = \frac{k P_A P_B}{1 + K_A P_A + K_C P_C}$

### 10.2.5 탈착



$$r_{DC} = k_D \left( C_{C \cdot S} - \frac{P_C C_v}{K_{DC}} \right)$$

C의 탈착단계는 C의 흡착단계의 역이므로 C의 탈착속도  $r_D$ 는 흡착속도  $r_{ADC}$ 와 부호가 반대

$$r_{DC} = -r_{ADC}$$

C의 탈착평형상수  $K_{DC}$ 는 흡착평형상수  $K_C$ 와 역수관계

$$K_{DC} = \frac{1}{K_C}$$

$$r_{DC} = k_D \left( C_{C \cdot S} - K_C P_C C_v \right)$$

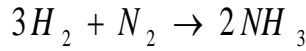
### 10.2.6 속도제한단계

불균일반응이 정상상태에서 진행될때, 연속적인 세 반응단계들의 각 반응속도는 서로 같다.

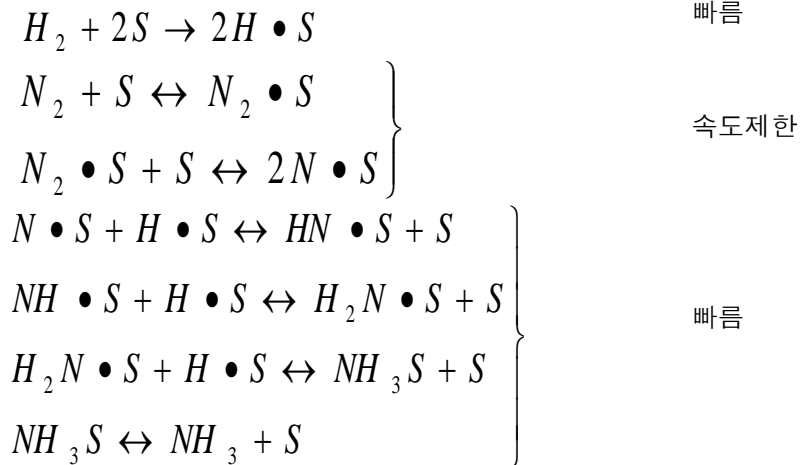
$$-r'_A = r_{AD} = r_S = r_D$$

그러나 연속된 반응단계들 중에서 한 특정 단계가 일반적으로 속도제한, 또는 속도결정단계를 알 수 있다.

흡착이 속도제한단계인 반응의 예



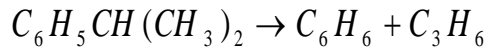
이 반응은 철 촉매상에서 다음과 같은 메커니즘에 의해 진행된다.



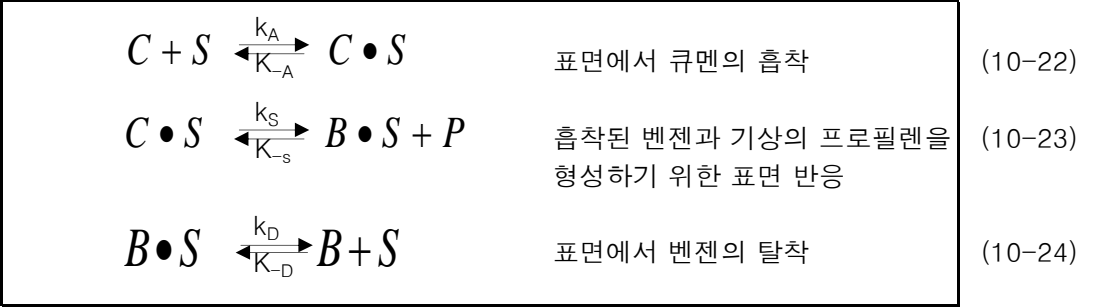
속도제한단계는 질소분자가 질소원자 상태로 흡착되어지는 것으로 여겨진다.

### 10.3 속도식, 메커니즘, 속도제한단계의 종합

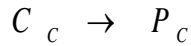
지금부터 확산제한이 아닌 촉매반응에 대하여 속도식들을 전개해 보고자 한다. 실험결과와 일치하는 메커니즘, 속도제한단계 및 속도식을 얻기 위한 절차를 전개하기 위하여 특정한 반응, 즉 큐멘이 분해되어 벤젠과 프로필렌이 생성되는 반응을 고려하기로 한다.



C=큐멘, B=벤젠, P=프로필렌, I=억제제로 표기하면 분해반응에서의 반응순서는 다음과 같



이 단계들에 대한 속도식을 표기할 때는 각 단계를 기초반응으로 취급한다. 유일한 차이점으로는 기상에서의 성분들의 농도를 그들 각각의 분압으로 대체하는 것이다.



식(10-22)로 주어진 큐멘의 흡착에 대한 속도식

$$r_{AD} = k_A P_C C_v - k_{-A} C_{C \cdot S}$$

$$\boxed{\text{흡착} : r_{AD} = k_A \left( P_C C_v - \frac{C_{C \cdot S}}{K_C} \right)}$$

식(10-23), 흡착된 벤젠과 기체상태의 프로필렌을 생성시키는 표면반응단계의 속도식은

$$r_s = k_s C_{C \cdot S} - k_{-S} P_P C_{B \cdot S}$$

$$\boxed{\text{표면반응} : r_s = k_s \left( C_{C \cdot S} - \frac{P_P C_{B \cdot S}}{K_S} \right)}$$

식(10-24)에서 프로필렌은 표면에 흡착하지 않기 때문에 표면에서 프로필렌의 농도는 0이

$$C_{P \cdot S} = 0$$

$$r_D = k_D C_{B \cdot S} - k_{-D} P_B C_v$$

$$\boxed{\text{탈착} : r_D = k_D \left( C_{B \cdot S} - \frac{P_B C_v}{K_{DB}} \right)}$$

$$K_B = \frac{1}{K_{DB}}$$

$$\boxed{\text{탈착} : r_D = k_D \left( C_{B \cdot S} - K_B P_B C_v \right)}$$

표면에서 반응 성분들의 축적은 없기 때문에 각 단계들의 속도는 모두 같다.

$$\boxed{-r'_C = r_{AD} = r_s = r_D}$$

### 10.3.1 큐멘의 흡착이 속도제한단계인가?

큐멘의 흡착이 실제 속도제한단계라고 가정하고 속도식을 유도한 다음, 실험결과와 일치하는지를 확인해보도록 하자.

이 단계를 속도제한단계라고 한다면

$$-r'_C = r_{AD} = k_A \left( P_C C_v - \frac{C_{C \cdot S}}{K_C} \right)$$

표면반응속도의 표현은 다음과 같다.

$$r_s = k_s \left( C_{C \cdot S} - \frac{C_{B \cdot S} P_P}{K_S} \right)$$

흡착 속도제한 반응의 경우에는 표면 비반응속도 상수  $K_S$ 가 상대적으로 크므로

$$\frac{r_s}{k_s} \cong 0$$

$C_{C \cdot S}$  에 대해서 풀면

$$C_{C \cdot S} = \frac{C_{B \cdot S} P_P}{K_S} \quad (10-33)$$

$C_{C \cdot S}$  를 존재성분의 분압 항만으로 나타내기 위하여  $C_{B \cdot S}$  를 구해야한다.  
벤젠의 탈착 속도는 다음 식으로 표현한다.

$$r_D = k_D \left( C_{B \cdot S} - K_B P_B C_v \right)$$

흡착 속도제한 반응의 경우에는  $K_D$ 는 상대적으로 크므로

$$\frac{r_D}{k_D} \cong 0$$

$$C_{B \cdot S} = K_B P_B C_v \quad (10-35)$$

식(10-33)과 식(10-35)를 결합하면

$$C_{C \cdot S} = K_B \frac{P_B P_P}{K_S} C_v \quad (10-36)$$

식(10-36)을 속도식에 대입한 다음  $C_v$ 를 인수로 묶어내면

$$r_{AD} = k_A \left( P_C - \frac{K_B P_B P_P}{K_S K_C} \right) C_v = k_A \left( P_C - \frac{P_B P_P}{K_P} \right) C_v$$

$$\frac{K_S K_C}{K_B} = K_P$$

활성점의 전체농도는 다음과 같다.

활성점수지  $C_t = C_v + C_{C \cdot S} + C_{B \cdot S}$

식(10-35)와 (10-36)을 활성점 수지식에 대입하여  $C_v$ 에 대해 풀면

$$C_v = \frac{C_t}{1 + P_B P_P K_B / K_S + K_B P_B} \quad (10-41)$$

식(10-41)과 (10-37)을 조합하면 큐멘의 촉매분해반응에 대한 속도식을 얻을 수 있다.

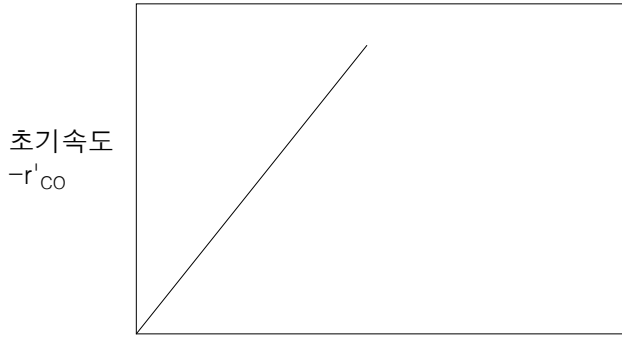
$$-r'_C = r_{AD} = \frac{C_t k_A \left( P_C - P_B P_P / K_P \right)}{1 + K_B P_B P_P / K_S + K_B P_B}$$



$$\boxed{1 + \Lambda_B \Gamma_B \Gamma_P / \Lambda_S + \Lambda_B \Gamma_B}$$

큐멘의 부분압력  $P_{CO}$ 에 대한 함수로서 초기 속도에 대한 그래프를 원한다.  
초기에는 생성물이 존재하지 않으므로  $P_P = P_B = 0$ 이 된다.

$$-r'_{CO} = C_t k_A P_{CO} = k P_{CO}$$



큐멘의 초기분압,  $P_{CO}$

### 10.3.2 표면반응이 속도제한단계인가?

$$\text{표면반응속도} \quad r_S = k_S \left( C_{C \cdot S} - \frac{P_P C_{B \cdot S}}{K_S} \right) \quad (10-26)$$

식(10-25)의 흡착 속도식과 표면반응이 속도제한단계일 경우의  $k_A$ 와  $k_D$ 가  $k_S$ 에 비해 매우

$$\frac{r_{AD}}{k_A} \cong 0$$

$$C_{C \cdot S} = K_C P_C C_v$$

$$\text{흡착된 벤젠의 표면농도} \quad \frac{r_D}{k_D} \cong 0 \quad \text{일때} \quad C_{B \cdot S} = K_B P_B C_B$$

$C_{C \cdot S}$ 와  $C_{B \cdot S}$ 를 식 (10-26)에 대입하면

$$r_S = k_S \left( P_C K_C - \frac{K_B P_B P_P}{K_S} \right) C_v = k_S K_C \left( P_C - \frac{P_B P_P}{K_P} \right) C_v$$

$$C_t = C_v + C_{B \cdot S} + C_{C \cdot S}$$

$C_{C \cdot S}$ 와  $C_{B \cdot S}$ 를 대입하면

$$C_v = \frac{C_t}{1 + K_B P_B + K_C P_C}$$

$$\boxed{-r'_C = r_S = \frac{\overbrace{k_S C_t K_C}^k \left( P_C - P_B P_P / K_P \right)}{1 + P_B K_B + K_C P_C}} \quad (10-44)$$

[ D D C C ]

초기속도는 다음과 같이 구해진다.

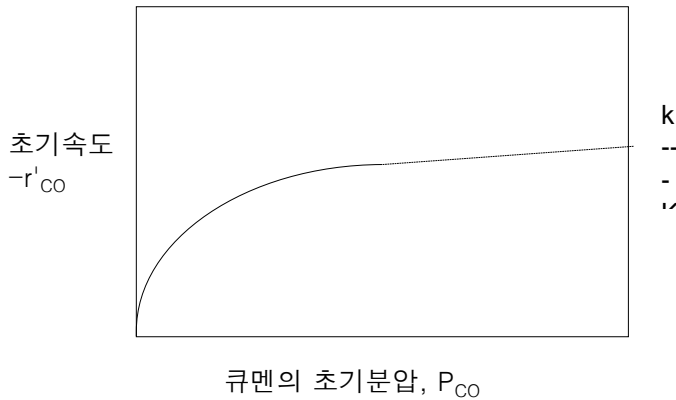
$$-r'_{C_0} = \frac{\overbrace{k_s C_i K_C P_{C_0}}^k}{1 + K_C P_{C_0}} = \frac{k P_{C_0}}{1 + K_C P_{C_0}}$$

큐멘의 분압이 낮을때  $1 \gg K_C P_{C_0}$

$$-r'_{C_0} \approx k P_{C_0}$$

큐멘의 분압이 높을때  $1 \ll K_C P_{C_0}$

$$-r'_{C_0} \approx \frac{k P_{C_0}}{K_C P_{C_0}} = \frac{k}{K_C}$$



### 10.3.3 벤젠의 탈착이 속도제한단계인가?

벤젠의 탈착에 대한 속도 표현

$$r_D = k_D (C_{B \cdot s} - K_B P_B C_v)$$

표면반응에 대한 속도식

$$\frac{r_s}{k_s} \cong 0$$

$$C_{B \cdot s} = K_s \left( \frac{C_{C \cdot s}}{P_p} \right) \quad (10-46)$$

흡착단계에 대한식

$$\frac{r_{AD}}{k_A} \cong 0$$

$$C_{C \cdot s} = K_C P_C C_v$$

식(10-46)에서  $C_{C \cdot s}$  를 대입하면

$$C_{B \cdot s} = \frac{K_C K_S P_C C_v}{P_p} \quad (10-47)$$

식(10-28)과 식(10-47)을 조합하면

$$r_D = k_D K_C K_S \left( \frac{P_C}{P_P} - \frac{P_B}{K_P} \right) C_v \quad (10-48)$$

활성점 수지 :  $C_t = C_{C \cdot S} + C_{B \cdot S} + C_v$

각각의 표면농도를 대입한 후, 활성점 수지를 Cv에 대해서 풀면

$$C_v = \frac{C_t}{1 + K_C K_S P_C / P_P + K_C P_C} \quad (10-49)$$

식(10-48)의 Cv에 식(10-49)를 대입하여 분자와 분모에 Pp를 곱하면

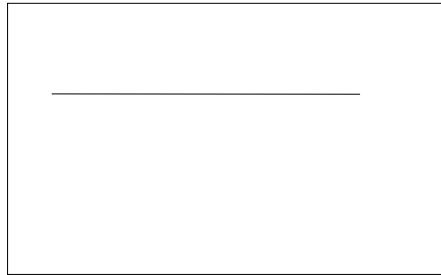
탈착이 속도제한일때  
속도식

$$-r'_C = r_D = \frac{k_D C_t K_S K_C (P_C - P_B P_P / K_P)}{P_P + P_C K_C K_S + K_C P_P P_C} \quad (10-50)$$

초기속도의 큐멘분압에 대한 의존성을 구하기 위해 Pp=Pb=0이라 두면

$$-r'_{C0} = k_D C_t$$

초기속  
도



큐멘의 초기분압,

만약 탈착이 속도제한단계이면 초기속도가 큐멘의 초기 분압과는 무관하게 됨을 알 수 있다

### 10.3.6 유사 정상상태 가정에 의한 속도식의 유도

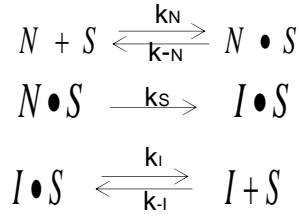
촉매 속도식을 유도하는 다른 방법은

$$\frac{r_{AD}}{k_A} \cong 0$$

표면에 흡착된 각 성분들이 하나의 반응 중간체라고 가정하는 것이다.  
그러면 표면에 흡착된 흡착성분 i의 총괄생성속도를 0이 될 것이다.

$$r_{i \cdot S}^* = 0$$

PSSH를 이용해서 속도식을 유도하는 방법을 설명하기 위해 다음과 같은 메커니즘에 따라 노말펜탄에서 이소펜탄을 얻을 수 있는 이성질화 반응을 고려해보자.



비가역적 표면반응에 대한 속도식

$$-r'_N = r'_S = k_S C_{N \bullet S}$$

활성점의 총괄생성속도

$$-r'_{N \bullet S} = k_N P_N C_v - k_{-N} C_{N \bullet S} - k_S C_{N \bullet S} = 0$$

$$r'_{I \bullet S} = k_S C_{N \bullet S} - k_I C_{I \bullet S} + k_{-I} P_I C_v = 0$$

$C_{N \bullet S}$  와  $C_{I \bullet S}$  에 대해 풀면

$$\begin{aligned}
 C_{N \bullet S} &= \frac{k_N P_N C_v}{k_{-N} + k_S} \\
 C_{I \bullet S} &= \frac{k_S C_{N \bullet S} + k_{-I} P_I C_v}{k_I} = \left( \frac{k_S k_N P_N}{k_I (k_{-N} + k_S)} + \frac{k_{-I} P_I}{k_I} \right) C_v
 \end{aligned}$$

표면반응속도식에서  $C_{N \bullet S}$  에 대해 대입하면

$$-r'_N = \frac{k_N k_S}{k_{-N} + k_S} P_N C_v$$

활성점 수지

$$C_t = C_{N \bullet S} + C_{I \bullet S} + C_v$$

$C_{N \bullet S}$  와  $C_{I \bullet S}$  에 대하여 대입한 다음  $C_v$  를 대입해서 풀면

$$-r'_N = \left( \frac{k_N k_S C_t}{k_{-N} + k_S} \right) \frac{P_N}{1 + \frac{k_N}{k_{-N} + k_S} \left( 1 + \frac{k_S}{k_I} \right) P_N + \frac{k_{-I} P_I}{k_I}} \quad (10-62)$$

$$K_I = \frac{k_{-I}}{k_I} \quad \text{and} \quad K_N = \frac{k_N}{k_{-N}}$$

$$-r'_N = \left( \frac{K_N k_S C_t}{1 + k_S / k_{-N}} \right) \frac{P_N}{1 + \frac{1}{1 + k_S / k_{-N}} K_N P_N + K_I P_I}$$

표면반응단계를 속도제한단계로 택하였다. 그러므로 표면 비반응상수  $k_s$ 는 노말펜탄의 탈착속도상수  $k_{-N}$ 보다 훨씬 작으므로 이는 다음과 같다.

$$I \gg \frac{k_s}{k_{-N}}$$

식(10-62)에 의해 주어진 속도식은 다음과 같다.

$$-r'_A = \frac{kP_N}{1 + K_N P_N + K_I P_I}$$

## 제 10 장 5절 마이크로 전자장치 제조에서의 반응공학

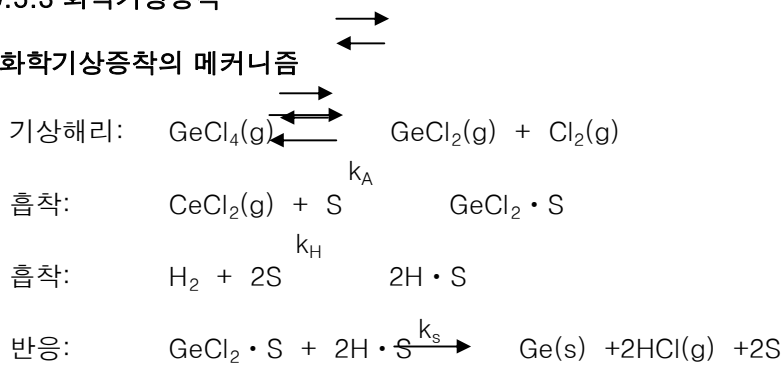
### 10.5.1 개요

마이크로회로의 제작에 있어서, 전기적으로 내부 연결된 필름들은 화학반응에 의해 만들어진다. 이러한 필름의 제조방법중의 하나가 화학 기상 증착이다. 기체가 표면에 흡착하여 화학반응으로 형성된 입자들을 웨이퍼표면에 증착하여 절연막이나 전도성막을 형성시키는 공정이다.

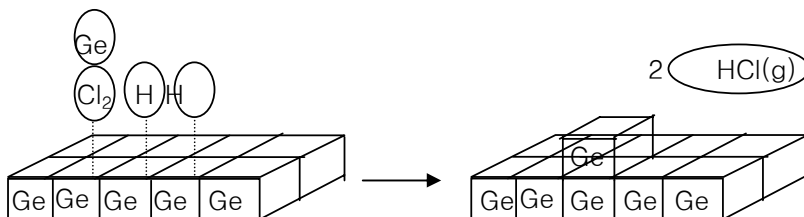
화학기상증착이 일어나는 메커니즘은 불균일계 촉매작용의 메커니즘과 비슷하다. 반응물은 표면에 흡착된 다음 새로운 표면을 형성하기 위해 표면에서 반응한다. 이 공정은 특정반응에 의존하는 탈착단계가 수반될 수 있다.

### 10.5.3 화학기상증착

#### 화학기상증착의 메커니즘



오른쪽의 새로 형성된 게르마늄 원자는 나중에  $\text{H}_2(\text{g})$  또는  $\text{GeCl}_2(\text{g})$ 가 흡착될 수 있는 활성점이므로 표면 반응단계의 오른쪽과 왼쪽 모두에는 3개의 활성점이 있다. 이 활성점들을 도식적으로 나타내었다.



흡수된 수소분자와 이염화게르마늄 사이의 표면반응이 율속인 것으로 보인다.

$$r''_{Dep} = k_s f_{GeCl_2} f_H^2 \quad (1)$$

여기서  $r''_{Dep}$  = 증착속도, m/s  $k_s$  = 표면 비반응속도, m/s

$f_{GeCl_2}$  = 이염화게르마늄에 의해 점유된 분율

$f_H$  = 수소분자에 의해 점유된 표면의 분율

면적 분율 수지

$$f_v + f_{GeCl_2} + f_H = 1$$

표면위로의 도약속도는  $GeCl_2$ 의 분압에 비례한다.

$GeCl_2$ 의 순흡착속도는 아래와 같고, 표면반응이 율속이므로

$$r_{AD} = k_A \left( f_v P_{GeCl_2} - \frac{f_{GeCl_2}}{K_A} \right) - \frac{r_{AD}}{k_A} \approx 0$$

$GeCl_2$ 의 표면피복율에 대해 풀면,

$$f_{GeCl_2} = f_v K_A P_{GeCl_2} \quad (2)$$

Ge 표면에서 수소의 해리흡착에 대하여서는 아래와 같이 얻어진다.

$$r_{H_2} = k_H \left( P_{H_2} f_v^2 - \frac{f_H^2}{K_H} \right) \quad (3)$$

표면반응이 율속이므로

$$\frac{r_{H_2}}{k_H} \approx 0$$

$$f_H = f_v \sqrt{K_H P_{H_2}}$$

(2),(3)식을 (1)에 대입하면,

$$r''_{Dep} = f_v^3 k_s K_A P_{GeCl_2} K_H P_{H_2}$$

$K_A, K_H, H_s$  를 결합하여 고유 반응속도상수  $k'$  로 놓으면

$$r''_{Dep} = \frac{k' P_{GeCl_2} P_{H_2}}{(1 + K_A P_{GeCl_2} + \sqrt{K_H P_{H_2}})^3}$$

그리고 만약 수소가 약하게 흡착되어 있으면 증착속도는 다음과 같다.

$$r''_{Dep} = \frac{k P_{GeCl_2}^{1/2} P_{H_2}}{(1 + K_1 P_{GeCl_2}^{1/2})}$$