

## 고체전해질 상의 Pt 및 perovskite 전극을 이용한 CO 산화반응

신 석재, 오 인환\*, 조원일\*, 홍 성안\*, 강 안수

명지대학교 화학공학과

\* 한국과학기술연구원 화공연구부

### CO Oxidation over the Pt and Perovskite Electrode Deposited on the Solid Electrolyte

S-J Shin, I-H Oh\*, W-I Cho\*, S-A Hong\*, A-S Kang

Department of Chemical Engineering, Myong-Ji University

\* Division of Chemical Engineering, KIST

#### 서론

불균일계 촉매반응과 전기화학은 서로 다른 영역으로 생각되어 왔다. 그러나 고체전해질의 개발로 인해 전기화학 반응과 촉매반응이 서로 접목할 수 있게 되었다. 특히, 1981년 Ag촉매를 사용한 ethylene의 산화반응에서 고체전해질을 통하여  $O^{2-}$ 를 공급해 주면 반응속도와 전환율이 Ag표면으로  $O^{2-}$ 를 공급해 주는 속도( $I/2F$ ;  $I$ =current,  $F$ =Faraday constant)보다 증가하는 것이 발견[1]된 이후로 전기화학적 방법으로 불균일계 촉매반응의 활성을 촉진시키는 연구가 활발하게 진행되어 오고 있다.

반응속도가 주어진 전류에만 비례하지 않는 이러한 효과를 촉매활성도의 비패러다이성 전기화학적 변경(nonfaradaic electrochemical modification of catalytic activity, NEMCA)현상이라 부른다. NEMCA현상은 금속이나 금속산화물 촉매를 사용하는 대부분의 반응에 적용할 수 있다.

본 연구에서는 CO산화반응에 있어서 반응기체의 조성에 따른 개회로 전위(open circuit potential, OCP)의 변화, 전극의 재활성화(reactivation)에 의한 반응성의 변화, 그리고 NEMCA 현상에 의한 전기화학적 촉매반응성의 변화 등을 관찰하였다. 고체전해질로는 8mol% YSZ, 촉매전극으로는 Pt와 perovskite ( $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$ )를 이용하였다.

#### 실험

8mol% YSZ 분체를 mold를 이용하여 성형한 후 100 Mega Pa로 isostatic pressing하였다. 이것을 1450°C에서 2시간 소성하여 지름 24mm, 두께 1.5mm인 고체전해질 YSZ disk를 만들었다. 전극은 Pt의 경우 paste를 사용하였으며 perovskite는 분말형태로 제조한 것을  $\alpha$ -terpineol과 혼합하여 사용하였다. Perovskite는  $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$ 를 사용하였으며 다음과 같이 제조하였다.  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Sr(NO_3)_2$ ,  $(CH_3CO_2)_2Mn \cdot 4H_2O$ 를 녹인 수용액에 구연산을 가하고 60~80°C에서 24시간 유지하였다. 얻어진 흰색의 덩어리를 250°C이상에서 산화시킨 후 800°C에서 2시간 하소하여 검은 색 분말을 얻었다[2]. Pt와 perovskite를 이용하여 미리 제조한 YSZ disk 위의 한 면에 작동전극을, 반대편에 상대전극 및 기준전극을 screen을 이용하여 입혔다. Pt의 경우 900°C에서 5시간, perovskite는 1200°C에서 2시간 동안 열처리하여 metal/YSZ disk를 얻었다.

Metal/YSZ disk는 유리가루와 ceramic bond를 혼합한 것을 이용하여 alumina tube의 끝에 장착하여 반응기를 구성하였다. He,  $O_2$ , CO 등의 반응기체는 mass

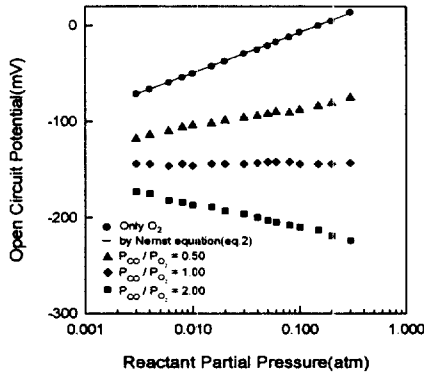


Fig. 1. Open circuit potentials with the various reactant pressures.

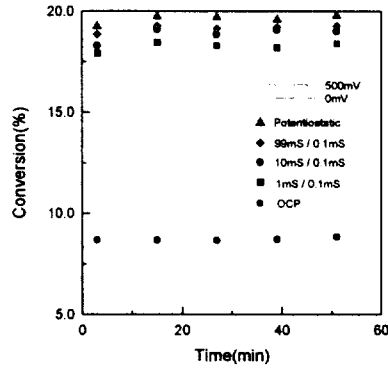


Fig. 2. Effect of pulse on conversion.  $P_{CO_2}/P_{O_2}=0.5$ ,  $P_{CO_2}+P_{O_2}=0.02\text{atm}$ .

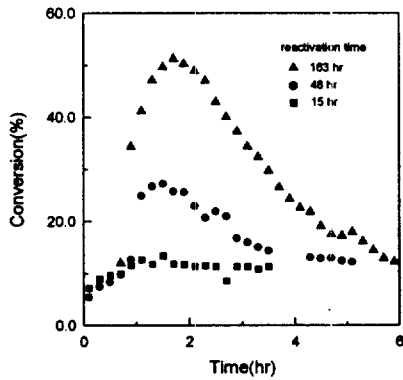


Fig. 3. Effect of reactivation on conversion over Pt.  $P_{CO_2}/P_{O_2}=0.5$ ,  $P_{CO_2}+P_{O_2}=0.02\text{atm}$

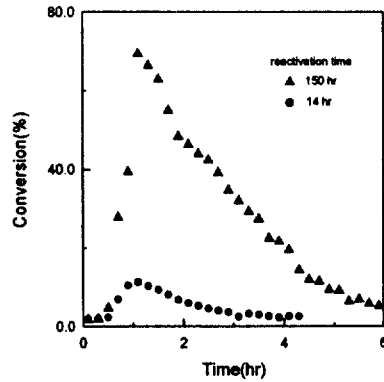


Fig. 4. Effect of reactivation on conversion over the perovskite.  $P_{CO_2}/P_{O_2}=0.5$ ,  $P_{CO_2}+P_{O_2}=0.02\text{atm}$ .

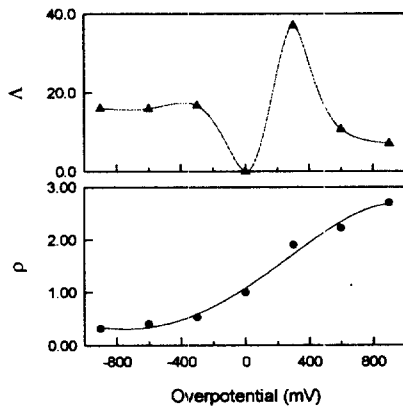


Fig. 5. Effect of overpotential on enhancement factor and enhancement ratio over Pt.  $P_{CO_2}/P_{O_2}=0.5$ ,  $P_{CO_2}+P_{O_2}=0.02\text{atm}$ .

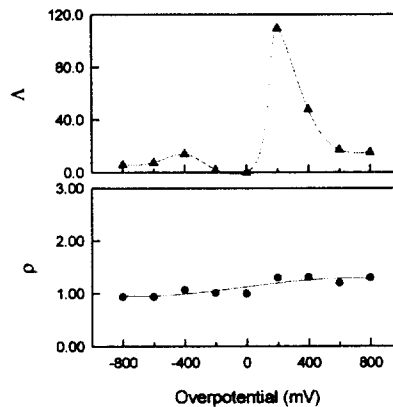


Fig. 6. Effect of overpotential on enhancement factor and enhancement ratio over perovskite.  $P_{CO_2}/P_{O_2}=0.5$ ,  $P_{CO_2}+P_{O_2}=0.02\text{atm}$ .

공급하였을 때 전환율의 변화를 나타낸 것으로 산소에 의한 재활성화 시간을 여러 가지로 변화시켜가며 실험하였다. Pt와 perovskite가 동일한 경향을 나타내었는데 산소로 재활성화시킨 후 CO를 도입하면 전환율이 급격히 증가했다가 감소하는 것을 알 수 있으며 산소의 재활성화 시간이 길수록 최대 피크는 크게 나타났고 재활성화 시간이 짧을수록 최대 피크는 작게 나타났다. 산소에 의한 재활성화에 있어서 CO에 의한 재활성화[4]와는 달리 반응성의 변화가 재활성화 2시간 후에 최대로 나타나며 전체적으로 6시간 정도에 걸쳐서 나타난다. 또한 재활성화 시간에 따라 최대피크의 크기가 달라진다. 이 현상은 재활성화 시간에 비례해서 최대 전환율이 변하는 것과 재활성화 후에는 항상 나타난다는 점에서 deactivation과 구분된다. 본 실험에서는 산화 분위기 때문에 전극표면의 산소 활동도가 증가한 상태에서 CO가 도입될 때 도입된 CO가 촉매표면에 충분히 분포하는 산소와 반응하여 전환율이 급격히 증가하고 이후 반응이 진행되면서 전극표면의 산소활동도가 감소하여 전환율이 줄어드는 것으로 생각된다.

NEMCA 현상의 확인은 enhancement factor( $\Lambda$ )와 enhancement ratio( $\rho$ )로 나타낼 수 있다.

$$\Lambda = \frac{\Delta r}{I/2F} \quad (4)$$

$$\rho = \frac{r}{r_0} \quad (5)$$

여기에서  $I$ 는 current,  $F$ 는 Faraday constant,  $r_0$ 는 OCP에서의 반응속도,  $r$ 은 과전위 하에서의 반응속도,  $\Delta r$ 은 반응속도의 변화, 즉  $r - r_0$  이다.

Figure 5는  $T=600^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{CO}}+P_{\text{O}_2}=0.02\text{atm}$ ,  $P_{\text{CO}}/P_{\text{O}_2}=0.5$ 의 조건에서 Pt전극을 사용한 경우의 enhancement factor와 enhancement ratio를 나타낸 것이다. 환원과전위의 경우  $\Lambda$ 가 약 16이고  $\rho$ 가 1보다 작은 것으로 나타나 NEMCA 현상에 의해 반응속도가 감소했음을 알 수 있으며, 산화과전위의 경우 +300mV에서  $\Lambda$ 가 최대이고 +900mV에서  $\rho$ 가 최대인 것으로 나타나 과전위가 작을 때에는 NEMCA 현상이 반응속도의 증가를 주도하다가 과전위가 증가할수록 NEMCA 현상이 줄어드는 대신 전류에 의한 반응속도 증가가 주류를 이루게 됨을 알 수 있다.

Figure 6은  $T=600^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{CO}}+P_{\text{O}_2}=0.02\text{atm}$ ,  $P_{\text{CO}}/P_{\text{O}_2}=0.5$ 의 조건에서 perovskite전극을 사용한 경우의 enhancement factor와 enhancement ratio를 나타낸 것이다. Perovskite전극의 경우 OCP상태에서의 전환율이 1% 정도로 상당히 낮았으며  $\rho$ 도 산화과전위, 환원과전위에서 모두 작게 나타났다.  $\Lambda$ 의 경우에는 환원과전위에서보다 산화과전위 하에서 그 효과가 더 두드러졌으며 +200mV일 때 최대 110의 값을 나타내었다. 이 값은 Pt의 경우의 약 3배에 해당하는 값으로 +200mV 과전압에서 NEMCA에 의한 변화는 전체 반응속도 증가량의 99%에 해당한다. 즉, 이 조건 하에서는 반응속도의 증가가 전류에 의한 변화 보다 대부분 NEMCA현상에 의해 기인되었음을 나타낸다.

### 참고문헌

1. Stoukides, M. and Vayenas, C.G. : *J. Catalysis*, **69**, 18(1981).
2. Tai, Z.Z, Lin, O.L. and Long, T.Z. : in Proceedings of the Fourth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Vol. 95-1, Electrochemical Society, Pennington, NJ, 502(1995).
3. Vayenas, C.G., Bebelis, S.I. and Kyriazis, C.C. : *Chemtech*, August, 500, (1991).
4. Petrolekas, P.D. and Metcalfe, I.S. : *J. Catalysis*, **152**, 147(1995).

다.

## 2. 촉매특성분석

촉매의 특성은 질소 흡착법, N<sub>2</sub>O 적정법, X-Ray Diffraction등을 이용하여 분석하였다.

질소흡착법은 Area Meter(Areometer II STROHLEIN)를 사용하였으며 촉매를 200℃에서 탈수한 후에 액체질소 온도에서 촉매 전체의 비표면적을 측정하였다.

촉매의 결정구조는 monochromic CuK $\alpha$  radiation을 사용하여 Rigaku X-ray diffractometer 로 분석하였다.

구리의 비표면적은 Chinchon등의 reactive frontal chromatographic method를 사용하여 N<sub>2</sub>O 적정량을 구하여 계산하였다.

## 3. IR 분석

구리의 조성이 15% 이상인 촉매는 IR을 강하게 흡수하기 때문에 IR 연구에서 transmission technique의 적용이 곤란하다. Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy(DRIFTS)는 표면적이 넓은 분말형태의 시료의 분석에 유용하다. 따라서 실제 반응조건에서 이산화탄소 수소화 반응을 통한 메탄올 합성 반응의 반응중간체 분석을 위하여 촉매를 분말형태로 만들어 DRIFTS 분석을 수행하였다. Fourier Transform Infrared(FTIR) 분광기는 Bomem MB-102를 사용하였다.

촉매는 분말 형태의 KBr을 섞어서 sample cup에 장착하였으며 촉매층에 위치한 thermocouple로 온도를 측정하였다. 그리고 수소를 흘리면서 환원을 시켰다. 환원이 끝난 후에 헬륨을 흘리면서 온도를 250℃로 유지하면서 압력을 28기압으로 상승시켰다. 반응물(CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 3)을 투입한 후에 반응시간의 함수로 IR spectra를 얻었다.

동일한 촉매상에서 DRIFTS를 사용하여 반응온도를 증가시키면서 표면 흡착종을 관찰하였다. 환원된 촉매를 상온으로 냉각시킨 다음, 반응물(CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 3)을 흘리면서 압력을 28기압으로 상승시켰다. 5℃/min의 속도로 온도를 상승시키면서 IR spectra를 얻었다.

표면 흡착종의 확인을 위하여 메탄올의 승온탈착실험을 수행하였다. 환원이 끝난 촉매를 상온으로 냉각시킨 후에 헬륨에 희석된 메탄올 증기를 흡착시켰다. 헬륨을 흘리면서 약하게 흡착된 메탄올을 탈착시킨 후에 5℃/min의 속도로 온도를 상승시키면서 표면흡착종은 IR로 분석하고 탈착되어 유출되는 기상 생성물은 Mass Spectroscopy로 분석하였다.

## 결과 및 고찰

Cu/ZrO<sub>2</sub> 촉매를 환원시킨 후 250℃, 28기압에서 이산화탄소와 수소를 투입하여 반응시간에 따른 IR을 얻었다(Fig. 1) 그 결과 5분의 반응시간이 경과한 후에 1580, 1520, 1380, 1280, 1060 cm<sup>-1</sup>에서 IR peak가 동시에 자라기 시작한다. 반응시간이 경과함에 따라 1580 cm<sup>-1</sup>에 있는 피크가 뚜렷하게 커지고, 30분 이후에는 정상상태를 보이고 있다. 이 1580, 1350cm<sup>-1</sup>에 나타나는 피크는 bidentate formate의 특성 피크이다. 그리고 1520, 1280 cm<sup>-1</sup>에 나타나는 피크는 bidentate carbonate의 특성 피크이다. 1060 ~ 1080에서 나타나는 피크는 methoxy의 CO 특성 피크이다. 따라서 Fig. 1로부터 고압의 반응조건하의 구리상에서는 transient 상태하의 bidentate carbonate, bidentate formate 및 methoxy가 성장하여 formate 와 methoxy를 정상상태로 생성한다는것을 알 수 있다.

한편, Cu/ZrO<sub>2</sub>와 같은 조건하에서 ZnO에 대해 IR 실험을 한 결과 formate의 특성 피크의 성장이 관찰되었다. 반면 methoxy 피크의 성장은 아주 미미하였다.

Fig. 2는 CuO/ZrO<sub>2</sub>(6:4 wt%) 를 사용하여 승온반응실험을 수행한 결과이다. 여