

고체 전해질 상의 Pt 전극을 이용한 전기화학적 CO 산화반응

신 석재, 오 인환*, 홍 성안*, 강 안수
명지대학교 화학공학과
* 한국과학기술연구원 화공연구부

CO Oxidation over a Pt Electrode Deposited on a Solid Electrolyte

S-J Shin, I-H Oh*, S-A Hong*, A-S Kang
Department of Chemical Engineering, Myong-Ji University
* Division of Chemical Engineering, KIST

서론

1981년 ethylene과 O₂에 노출된 Ag 촉매에 고체 전해질을 통하여 O²를 공급해 주면 산화반응속도와 전환율이 촉매표면으로 O²를 공급해 주는 속도보다도 500 배 증가하는 것이 발견된 이래로 이러한 전기화학적 방법으로 불균일계 촉매반응의 활성을 촉진시키는 연구가 계속되었다. 이와 같은 전기화학적 촉매활성의 촉진은 Ag 촉매뿐만 아니라 Pt, Pd, Rh, Ni, Au 촉매를 사용하는 다른 촉매반응에서도 관찰되었다[1].

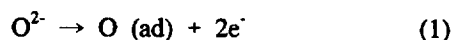
반응속도가 주어진 전류에만 비례하지 않는 이러한 효과를 촉매활성도의 비페러다이스성 전기화학적 변경(nonfaradaic electrochemical modification of catalytic activity, NEMCA) 현상이라 부른다. 즉, NEMCA 현상에서는 상대전극과 작동전극 사이에 일정한 전류나 전압을 걸어 줌으로써 촉매 표면의 활성도와 선택도가 향상되며 고체 전해질은 이온 통로 및 active catalyst support 역할을 하게 된다[2]. 이때 공급되는 전기에너지는 수 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류만 있으면 NEMCA 현상이 가능하므로 이온전도도가 낮은 200°C 정도의 낮은 온도에서도 NEMCA 현상을 이용한 반응성의 향상을 도모할 수 있다. NEMCA 현상은 금속이나 금속산화물 촉매를 사용하는 대부분의 반응에 적용할 수 있으므로 기존 화학공정의 생산성을 향상시키는데 사용하거나 환경촉매분야 등에 응용할 수 있다.

본 연구는 촉매표면을 활성화시켜 반응속도나 선택도를 증가시키는 방법의 하나로 시도되고 있는 NEMCA 현상을 실제 반응 시스템에 적용시키기 위하여 반응기를 제작하였으며 이를 이용하여 CO의 완전산화반응을 수행하였다.

이론

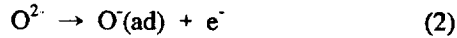
금속촉매 표면에서 촉매반응이 일어나려면 촉매의 활성점과 반응물 사이에 화학결합이 형성되어 반응물의 전자 분포가 달라져야 한다. 실제 반응활성은 기하학적 구조요인과 전자적 요인으로 설명되고 있는데 NEMCA 현상은 금속촉매의 전자적 요인에 직접적인 연관이 있다.

O²이온이 고체 전해질-촉매간의 3상계면에 전기화학적으로 공급되어 3상계면에 모이게 되면 다음과 같은 반응이 진행된다.



여기서 O(ad)는 촉매 표면에 흡착된 산소이온이다. 만약 촉매전극과 고체 전해질 사이의 계면이 분극 되면 activation overpotential이 형성되는데 이때 3상계면으로 모여든 과량의 O²이온들이 가까운 금속촉매 표면으로 축적되면서 위 반

응은 충분히 진행되지 못하고 중간 단계까지만 진행된다. 즉,



Singly charged된 O^- 이온은 spillover dipole을 형성하여 점차적으로 전 촉매 표면으로 확산되어 간다. 이와 같이 negatively charged된 흡착 이온들은 negative surface potential을 유발하여 일함수를 증가시켜 전자의 탈착에너지가 증가하여 금속촉매가 흡착분자에 전자를 덜 공급하게 되고 흡착분자와 금속촉매 간의 결합력은 약해지게 된다. 흡착된 분자가 금속촉매 표면으로부터 끊어지는 것이 반응의 율속단계인 경우에는 이는 반응속도의 증가로 나타나게 된다[3].

고체전해질 반응기에 전류나 전압을 공급하여 금속-고체전해질 경계가 충분히 분극 되면 관찰되는 반응속도의 변화는 적용한 전류보다 훨씬 커진다. 즉,

$$\Delta r \gg \frac{I}{2F} \quad (3)$$

이 현상을 NEMCA라하며 촉매전극이 분극 되면 이온이 흘러들어가(spread, migration, or spillover) 촉매의 potential을 변화시키며 촉매 표면으로 공급된 이온 한 개는 수많은 흡착 분자가 반응에 참여하게 하여 촉매활성도와 선택도에 현저한 변화가 생긴다[4]. NEMCA현상이 일어나기 위한 형태는 다음과 같다.

반응기체, 금속촉매 $[ZrO_2 (8mole \% Y_2O_3)] M, O_2$

여기서 M은 상대전극에 사용되는 금속을 나타내며 보통 작동전극과 같은 금속을 사용한다. M은 oxygen의 교환 반응을 일으키며 고체전해질을 통하여 금속촉매에 O^{2-} 이온을 공급하거나 제거해 준다. 정상상태에서의 반응속도 변화 Δr 은 O^{2-} 이온의 공급 또는 제거 속도 $I/2F$ 보다 최대 300,000배 상승하여 반응속도가 보통의 촉매 반응속도 보다 약 70배까지 증가할 수 있다[1].

실험

8mol% YSZ 분체를 성형한 후 100 Mega Pa로 isostatic pressing하였다. 이를 1450°C에서 2시간 소성하여 지름 24mm, 두께 1.5mm인 YSZ disk를 만들었다. 전극은 Pt를 사용하였으며 disk의 한 면에 작동전극, 반대편에 상대전극 및 기준전극을 입혔다. Pt는 900°C에서 5시간 동안 처리하였다. 반응기는 alumina tube의 한쪽 끝에 전극/YSZ disk를 붙이고 다른 한쪽 끝은 Cajon ultra-torr adaptor를 장착하였다. 전극/YSZ disk는 작동전극이 반응기 내부에 위치하도록 alumina tube에 붙였다. 고순도 He과 CO와 O_2 등의 반응기체는 mass flow controller를 사용하여 반응기에 공급하였다.

반응 생성물은 GC(TCD)를 사용하여 on-line으로 분석하였다. 전기화학 실험은 potentiostat/galvanostat를 이용하였으며 CO 산화반응 실험은 400~600°C 사이의 온도에서 P_{CO} , P_{O_2} , P_{CO}/P_{O_2} , 작동전극과 기준전극사이의 과전압등을 변화시키면서 개회로 상태 하에서의 반응속도 및 분극 하에서의 반응속도를 측정하여 서로 비교하였다.

결과 및 토론

개회로 상에서의 CO 완전산화반응 특성을 그림 1에 나타내었다. 온도에 대한 전환을 및 반응속도의 변화를 $P_{O_2} = 0.0133 \text{ atm}$, $P_{CO} = 0.0067 \text{ atm}$ 일 때 측정해 보았다. 반응온도가 600°C로 증가하면 반응속도가 급격히 증가하며 이때의 활성화에너지는 Arrhenius plot에 의해 약 15.2kcal/mol 이었다.

그림 2에는 $T=500^\circ\text{C}$, $P_{CO}+P_{O_2} = 0.02 \text{ atm}$ 일 때 P_{CO}/P_{O_2} 의 비를 변화시켜 가면

서 전환율 및 반응속도의 변화를 살펴보았는데 $P_{CO} = 0.67$, $P_{O_2} = 1.33$ 으로 $P_{CO}/P_{O_2} = 0.5$ 일 때 최대의 전환율을 나타내었다.

그림 3에는 $T=500^\circ\text{C}$, $P_{CO}+P_{O_2} = 0.02$ atm 일 때 P_{CO}/P_{O_2} 의 변화에 대한 반응속도비의 변화를 나타내었다. $P_{CO}/P_{O_2} = 0.25 \sim 4.00$ 인 전구간에 걸쳐 과전위가 산화분극일때의 전환율이 개회로 전위일 때보다 높아졌으며 과전위가 환원분극일때는 전환율이 감소하였다. 특히 과전위가 $+900\text{mV}$ 이고 P_{CO}/P_{O_2} 가 약 0.5인 경우 CO의 전환율이 급격히 상승하였으며 이때의 r/r_0 값은 약 3.2로 나타났다. 그러나 P_{CO}/P_{O_2} 의 비를 4이상으로 증가시켜도 r/r_0 값이 증가할 것으로 예상된다.

P_{CO} 와 P_{O_2} 의 합을 0.02 atm 으로 고정시키고 P_{CO}/P_{O_2} 의 비를 0.5, 1, 4 로 변화시켰을 때 과전위에 대한 CO의 반응속도비의 변화를 그림 4에 나타내었다. 산화과전위가 증가함에 따라 반응속도가 증가하다가 어느 지점에서 최대치를 보이고 다시 감소하며 $P_{CO}/P_{O_2} = 0.5$, 산화과전위 = $+900\text{mV}$ 일 때 r/r_0 의 비가 최대 3.2가 됨을 알 수 있다.

표 1에 450°C 의 경우 여러 과전위에 따르는 전류, 반응속도, 반응속도의 증가, 그리고 faradaic 하게 반응이 진행된다고 가정하여 계산된 반응속도 등을 나타내었다. Enhancement factor $\Lambda(= \Delta r / \Delta r, \text{faradaic})$ 가 산화과전위의 경우 1200mV에서 최대 13.9, 환원과전위의 경우 -300mV에서 최대 53.7로 나타나 모두 2곳에서 반응속도비 r/r_0 도 최대였다.

참고문헌

1. Vayenas, C.G., Belis, S.I. and Kyriazis, C.C., *Chemtech*, **500**, August(1991).
2. Vayenas, C.G., Bebelis, S.I., Yentekakis, I.V., Tsiakaras, P. and Karasali, H.: *Platinum Metals Rev.*, **34**, 122(1990).
3. Akhter, S. and White, J.M.: *Surf Sci.*, **171**, 527(1986).
4. Yentekakis, I.V., and Vayenas, C.G.: *J. Catal.*, **111**, 170(1988).

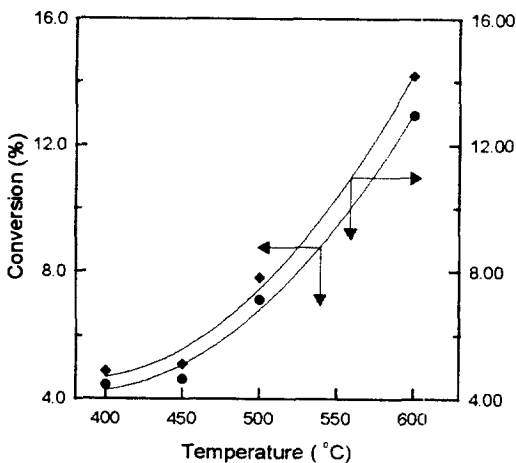


Fig. 1. Effect of the reaction temperature on conversion and reaction rates at $P_{CO}=0.0067$ and $P_{O_2}=0.0133$ atm.

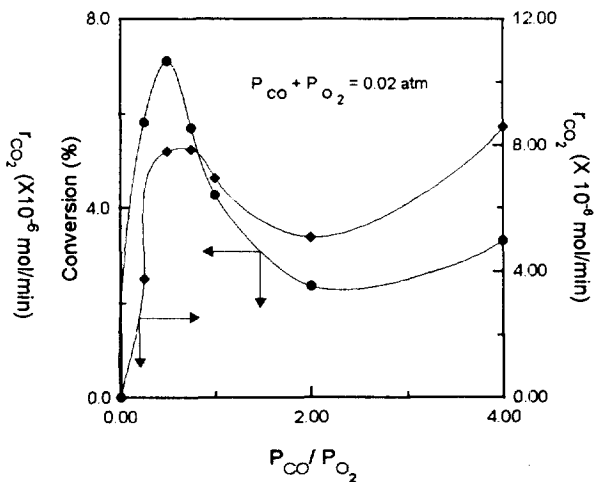


Fig. 2. Effect of P_{CO}/P_{O_2} on conversion and reaction rates at the fixed $P_{CO} + P_{O_2}$ of 0.02 atm. $T=500^\circ\text{C}$.

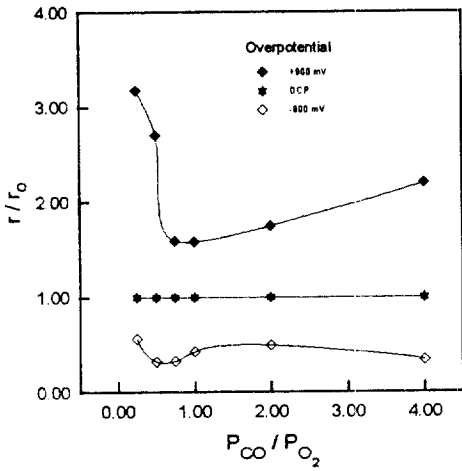


Fig. 3. Effect of overpotential on r/r_0 at the various P_{CO}/P_{O_2} at $P_{CO} + P_{O_2} = 0.02$ atm and $T=500^\circ\text{C}$.

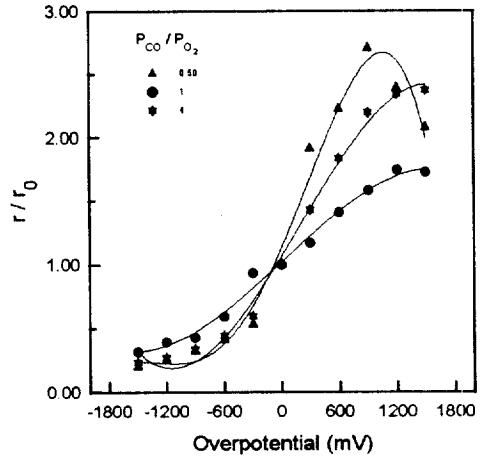


Fig. 4. Effect of P_{CO}/P_{O_2} on r/r_0 at the various overpotentials at $P_{CO} + P_{O_2} = 0.02$ atm and $T=500^\circ\text{C}$.

표 1. CO oxidation rate changes using Pt electrode under anodic and cathodic polarization. $T=450^\circ\text{C}$, $P_{CO}=0.01\text{atm}$, and $P_{O_2}=0.01\text{atm}$.

Overpotential (V)	Current (mA)	r_{CO_2} ($\times 10^{-5}$ mol/min)	Δr_{CO_2} ($\times 10^{-6}$ mol/min)	Δr_{CO_2} , faradaic ($\times 10^{-6}$ mol/min)	$\frac{\Delta r_{CO_2}}{\Delta r_{CO_2}, \text{faradic}}$
1200	2.15	14.40	9.31	6.69	13.9
900	1.90	13.75	8.66	5.91	14.7
600	0.72	9.40	4.31	2.25	19.1
300	0.28	6.47	1.38	0.88	15.7
0	0	5.09	0	0	-
-300	-0.48	13.17	8.08	1.51	53.7
-600	-0.84	11.50	6.41	2.61	24.5
-900	-1.13	6.95	1.86	3.51	5.3
-1200	-1.23	5.46	0.37	3.82	1.0