

고체 전해질을 이용한 CuO 촉매상의 CO 산화반응

홍 진기, 오 인환*, 홍 성안*, 이 화영
 서울대학교 화학공학과, *한국과학기술원 에너지반응공정연구실

Solid Electrolyte Aided Study of CO oxidation over CuO

Jin Ki Hong, In-Hwan Oh*, Seong-Ahn Hong*, Wha Young Lee

Department of Chemical Engineering, Seoul National University

*Division of Chemical Engineering, Korea Institute of Science and Technology

서론

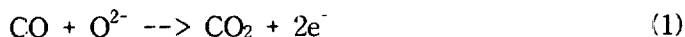
불균일촉매상의 CO 산화반응은 폭넓게 연구되어 왔다[1]. 주로 Pt계열 촉매와 Cu, Co, Mn, Ni의 산화물들은 상당히 높은 반응성을 가지고 있음이 보고되었다. 산화물상의 반응은 표면에 carbonyl, carbonate, carboxylate type 등이 관련되므로 금속상에서 보다 복잡하다. Sadykov 등은 CuO상의 산소결함자리와 촉매활성에 대한 상관관계를 보고하였다[2]. 약간 환원된 촉매표면이 산소결함자리를 많이 가지고 있어서 산화반응성이 높음이 알려져있다. 산화물촉매상의 산소활동도는 *in-situ*하게 측정할 수 있으나 정성적인 정보만을 제공한다[3]. 촉매환원 전후의 산화반응속도 변화 및 전기화학적 O^{2-} 이온 전도가 반응속도에 미치는 영향을 조사하는 것이 본 연구의 목적이다.

실험

YSZ powder를 disk 형태로 성형한 후, 1450°C에서 소성하여 지름 24mm, 두께 1mm의 YSZ disk를 얻었다. YSZ disk의 한 면에 Pt paste를 이용하여 상대, 기준전극을 다공성 박막형태로 입히고 950°C에서 2시간 열처리 하였다. 그 반대면에 작동전극(촉매)으로 CuO를 입혔다. CuO 분말을 Turpentine oil과 섞어서 suspension으로 만든 후, YSZ disk에 떨어뜨리고 120°C에서 건조시키고 800°C에서 3시간 열처리하여 YSZ disk와 접촉상태가 좋은 박막형태의 CuO 전극을 얻었다. CuO 전극에 Pt wire를 Ag paste를 이용하여 접촉시키고, 이 부분을 다시 세라믹 시멘트로 덮어서 Ag의 반응성에 대한 영향을 없앨 수 있었다. YSZ disk와 반응기체가 흐르는 알루미늄 튜브는 유리분말을 이용하여 연결하였으며, 상대, 기준전극쪽은 공기분위기에 노출시켰다. 개회로전위와 분극실험은 potentiostat을 사용하여 측정하였고, 내부저항은 전류중단법으로 보정하였다. 모든 분극실험은 안정된 개회로전위가 얻어진 후 실행하였다.

결과 및 토론

CO 산화반응을 500°C, 상압에서 실행하였다. 반응기에 도입된 CO와 O_2 의 분압은 0.03, 0.07atm이고, 전체유량은 100cc/min으로 고정시켰다. 이때 안정된 개회로전위 -0.056V와 산화반응속도 $1.811 \times 10^{-8} \text{ molCO/sec}$ 가 측정되었다. 반응기체를 0.10atm의 CO로 바꾸어 30분간 처리하고, 이때의 개회로전위 변화를 관찰하였다. 개회로전위는 처음에 급격히 낮아지다가 10분 이후에 -0.985V의 안정된 값을 보였다. 이는 CuO 촉매전극 표면에서 CO와 O^{2-} 이온의 아래와 같은 전기화학 반응이 평형상태를 이루었음을 가리키는 것이다.



CO에 의한 촉매전극표면의 환원 이후에 반응기체의 조성이 다시 원상태로 바뀌어진 후의 개회로전위와 산화반응속도를 측정하였다. 10분 경과후 개회로전위는 이전의 안정된 값으로 회복되었고, CO 산화반응속도는 상당히 증가하게 나타났다. 즉, CO에 의한 CuO 표면의 환원이후, 표면산소결합자리의 증가는 CO 산화반응속도를 상당히 증가시켰다. 이러한 개회로전위의 변화를 Figure 1에 나타내었다.

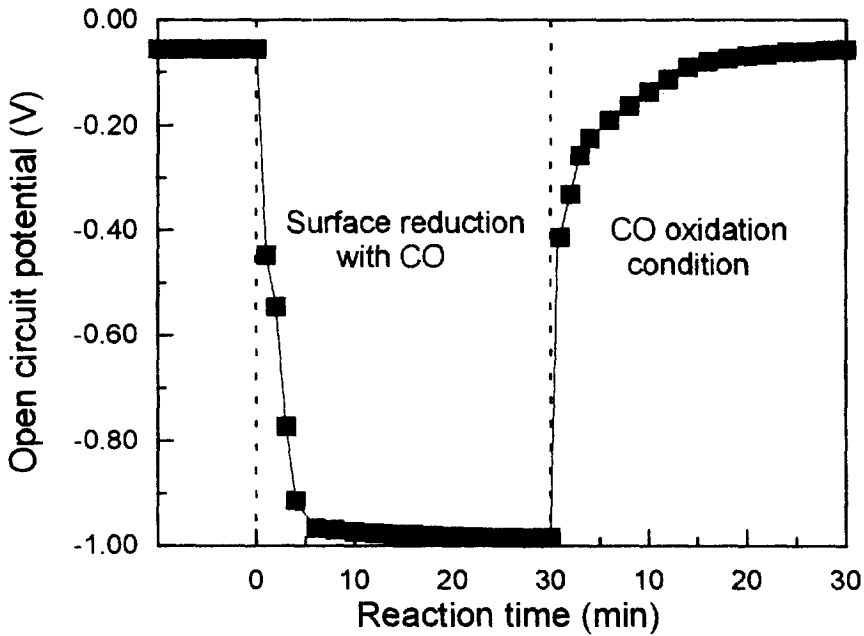


Fig. 1 Change in open circuit potential with reactant composition

새로운 CuO 촉매전극에 대하여, 전해질을 통한 O^{2-} 이온의 전달이 CO 산화반응에 미치는 영향을 살펴보았다. 500°C, 700°C에서 $\pm 0.4V$, $\pm 0.8V$ 의 과전위일때의 전류 및 산화반응속도의 변화를 측정하였다. 전류로부터 계산되는 전기화학적 CO_2 생성속도($I/(2F)$)를 실험에서 측정된 개회로상태로부터의 CO_2 생성속도의 변화와 비교하였다. 500°C에서는 과전위에 대하여 CO_2 생성속도의 변화가 관찰되지 않았으나, 700°C에서는 산화과전위에서 CO_2 생성속도의 증가가 관찰되었고, 이는 전기화학적 CO_2 생성속도보다 작은 값이었다. 이러한 결과로부터 CuO 촉매전극상에서는 산화과전위에 따른 전기화학적 CO_2 생성 ($CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$)만이 가능하고, Vayenas 등이 Pt, Ag 등의 귀금속촉매 상에서 관찰한 NEMCA(non-faradaic electrochemical modification of catalytic activity) 현상은 진행되지 않았음을 알 수 있다.

분극에 따른 CuO 촉매전극의 상태변화를 순환전위법으로 관찰하였다. Figure 2의 (a)는 500°C의 CO 산화반응조성, (b)는 700°C의 CO 산화반응조성, (c)는 700°C의 He 기체분위기에서 얻은 순환전위 실험결과이다. (a), (b)에서는 전극자체의 산화,환원 peak가 관찰되지 않고 반응기체의 산화,환원반응만이

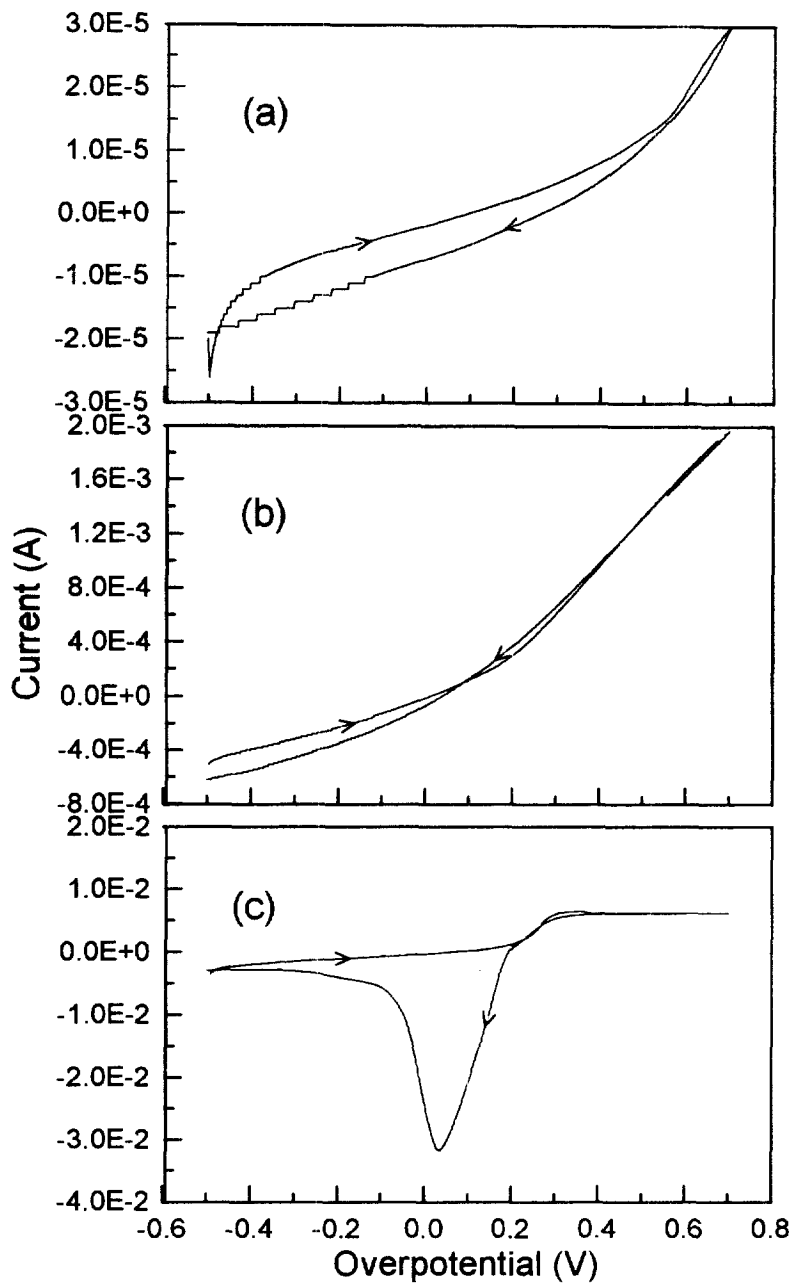


Fig. 2 Cyclic voltammograms of CuO electrode at various conditions

진행됨을 알 수 있다. 이와는 다르게 (c)에서는 산화과전위에서 반응기체의 산화전류가 발생하고, 전위가 환원방향으로 되돌아갈때 CuO 촉매전극 자체의 환원 peak가 나타난다. 즉, CuO 촉매전극이 환원과전위에 의하여 전기화학적으로 환원되어 Cu₂O 또는 Cu로 되는 것이다. 이러한 (a), (b)와 (c)의 차이는 반응온도 및 반응기체에 기인한다. 고온, 환원분위기의 CuO 촉매전극은 전극내의 산소확산이 수월하여 촉매전극 자체의 전기화학적 환원이 가능하다. 하지만, CO 산화반응 분위기에서는 전극자체의 산화,환원보다는 반응기체의 전기화학적 산화,환원이 빨라서 전극자체의 산화,환원 peak는 나타나지 않는다. Figure 2의 (c)에서와 같이 (a), (b)에서도 촉매전극의 전기화학적 환원이 가능하다면, 촉매전극상의 산소활동도의 조절이 가능하고, 이는 표면에 산소결합을 생성시켜 Figure 1과 같은 환원된 CuO 촉매전극 표면에서의 높은 산화반응속도를 가져올 수 있을 것이다. 하지만 산화반응의 조건에서는 이러한 전기화학적 환원에 의한 산소결합의 생성이 가능하지 않고, 따라서 전기화학적 CO₂의 생성만이 진행되었다고 생각된다.

참고문헌

1. Golodets, G. I.: "Heterogeneous Catalytic Reactions involving Molecular Oxygen (Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 15)", Elsevier, Amsterdam (1983).
2. Sadykov, V. A., Tikhov, S. F., Kryukova, G. N., Bulgakov, N. N., Popovski, V. V. and Kolomichuk, V. N.: React. Kinet. Catal. Lett., 32, 123 (1986).
3. Balian, A., Hatzigiannis G., Eng, D. and Stoukides, M.: J. Cat., 145, 526 (1994).
4. Yentekakis, I. V. and Vayenas, C. G.: J. Cat., 117, 170 (1988).