

고체 전해질셀에서 바나듐산화물 촉매전극의 특성

박승두 · 이학영* · 홍석인**†

선정인더스트리 중앙연구소

*안성산업대학교 화학공학과

**고려대학교 화학공학과

(1996년 10월 30일 접수, 1997년 2월 5일 채택)

Characteristics of V_2O_5 Catalyst Electrode in Solid Electrolyte Cell

Seung Doo Park, Hag Young Lee* and Suk In Hong**†

Corporate R&D Center, Sunkyoung Industries, Suwon 440-745, Korea

*Department of Chemical Engineering, Ansung National University, Gyeonggi-Do 456-749, Korea

**Department of Chemical Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received 30 October 1996; accepted 5 February 1997)

요 약

본 연구에서는 고체 전해질셀의 금속산화물 촉매전극상에서 NEMCA(non-faradaic electrochemical modification of catalytic activity) 현상을 살펴보았다. YSZ에 코팅된 V_2O_5 촉매전극은 고체 전해질셀(CO , O_2 , $V_2O_5/YSZ/Ag$, O_2) 상에서 전극과 촉매의 두 가지 역할을 동시에 수행한다. 전류를 가하지 않을 때 V_2O_5 촉매전극은 일반적인 CO 산화촉매로의 역할을 수행하였다. 그러나 전류를 가함으로써 개회로에 비해 V_2O_5 의 촉매활성도를 크게 할 수 있었다. CO 분압이 3.2 kPa일 때 가해지는 50 μA 의 전류에 의해서 개회로와 비교하여 7.7×10^{-9} g-atoms/s의 반응속도의 증가가 일어났다. 그리고 이때 계산된 향상인자(Λ)는 28.9였다. 이와 같은 현상은 가해진 전류가 V_2O_5 와 흡착제간의 결합력을 약화시킴으로 이해될 수 있었다.

Abstract—The phenomena of NEMCA(non-faradaic electrochemical modification of catalytic activity) has been studied on metal oxide catalyst electrode in a solid electrolyte cell. The V_2O_5 catalyst electrode doped on YSZ(yttria stabilized zirconia) served both as a catalyst and as an electrode of the solid electrolyte cell; CO , O_2 , $V_2O_5/YSZ/Ag$, O_2 . The V_2O_5 catalyst electrode under open circuit condition played a role of the regular CO oxidation catalyst. Applying current to this system, the catalytic activity of V_2O_5 catalyst was much higher than under open circuit. When CO partial pressure was 3.2 kPa and current of 50 μA was applied, the reaction rate was enhanced to 7.7×10^{-9} g-atoms/s and the enhancement factor (Λ) was 28.2. It seems that the decrease in the covalent bond strength between V_2O_5 and adsorbates, resulted from the applied current, enhanced the reaction rate.

Key words: V_2O_5 , Catalyst Electrode, Solid Electrolyte, NEMCA, CO Oxidation

1. 서 론

지금까지는 반응성이나 선택도를 향상시키기 위하여 새로운 촉매 물질을 합성하거나[1], 담체와 첨가제 등[2]에 의해서 또는 반응기 구조를 개선하는 등의 방법을 사용하여 왔다. 그러나 이러한 방법들은 촉매와 반응물간 또는 촉매와 담체간의 관계가 모호한 경우가 많을 뿐만 아니라 새로운 촉매를 개발하고 적합한 담체를 찾고 최적의 반응조건을 찾기 위해서 많은 연구와 시간이 소요된다. 즉 촉매-담체사이의 전자적 상호작용으로 촉매의 전자적 성질이 달라지기도 하고, 촉매-반응물사이에서 화학결합이 생성되는 등의 전자적 요인과 기하학적(geometric) 요인이 복잡하기 때문에 쉽게 촉매를 개발하거나 새로운 담체를 사용하기 어렵다.

최근에 이런 문제점들을 해결하기 위하여 전기화학적인 역할과 촉매작용의 역할을 결합한 NEMCA(Nonfaradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity) 현상[3,4]을 연구하게 되었다. NEMCA 현상이란 고체 전해질에 금속전극을 증착시키고 고체 전해질과 금속전극 사이를 수백 mV 분극시키면 반응기체와 접촉하고 있는 촉매의 특성(활성이나 선택도)이 가역적이고 현저하게 변하는 현상을 의미한다. 즉 고체 전해질셀의 촉매-고체 전해질 계면을 분극시켜 가스에 노출된 촉매활성점인 촉매전극 표면의 일함수(ϕ)를 크게 변화시킬 수 있었다는 것이다. 또한 고체 전해질셀은 가스에 노출된 촉매전극 표면의 일함수(ϕ)의 변화인 $\Delta\phi$ 가 $e\Delta V_{\text{ref}}$ 과 같다는 것이 알려져 있으므로 기준전극에 대비한 촉매전극의 전위(V_{ref})를 변화시킴으로서 NEMCA 현상을 해석하고 이해할 수 있다[5].

이와 같은 방법을 사용하면 반응성 향상을 위해서 새로운 촉매물질을 개발하거나, 담체를 교환하거나, 또는 반응기 형태를 교체하는 등의 연구를 위해 긴 시간을 투자할 필요없이 단지 전류량을 조절함에 의해 전환율의 향상을 얻을 수 있다. 그러나 지금까지 전기화학적 촉진효과에 사용된 촉매전극으로는 Pt, Ag, Au, Pd와 Rh 등의 귀금속이 대부분이고, 이에 따른 반응은 반응물의 구조가 간단한 CO, NO, NH₃, 탄화수소의 산화반응이 주종을 이루고 있다[6].

본 실험의 모델반응인 CO 산화반응에 쓰이는 촉매로는 일반적으로 귀금속이나 금속산화물과 귀금속-금속산화물의 혼합물질이 사용되고 있다[7, 8]. 귀금속 촉매의 반응성은 전이금속보다 뛰어나기는 하지만 값이 비싸다는 단점이 있다. 이와 같이 귀금속 물질들은 장단점을 갖고 있으며 단점을 최소화하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있다. 그 방법의 하나로 금속산화물로 대체하려는 연구가 진행 중이다.

CO 산화반응에 쓰일 수 있는 금속산화물은 촉매활성도를 갖기 위해서 일반적으로 금속이온이 1개 이상의 원자가 상태를 유지해야 하고 redox 반응에 참여할 수 있어야 한다. 여러 산화물 중에서 고온에서도 활성도를 유지할 수 있고 취급하기 쉬운 산화물이 촉매로써 유리하다. CO 산화반응에서 이에 적합한 촉매로 보통 Co₃O₄, CuO, Fe₂O₃, MnO와 NiO 등이 있으며 이들에 대한 많은 연구가 수행되었다[9, 10].

본 실험에서는 귀금속보다는 반응성이 떨어지지만 경제성이 있는 V₂O₅를 촉매로 사용하여 귀금속의 경우처럼 NEMCA 현상이 나타나지는지를 연구하여 보았다. 본 실험의 목적은 (1) YSZ(yttria stabilized zirconia) 분체를 CIP(cold isostatic pressing) 방법을 이용해 전기화학적 반응에 사용할 수 있도록 견고하고 이온전도성이 높은 고체 전해질을 제작하는 방법과, 금속산화물인 V₂O₅를 줄로 만드는 방법, 그리고 촉매전극으로 사용하기 위해 YSZ disc에 코팅시키는 방법을 확립하고, (2) OCP(open circuit potential) 등을 측정함에 의하여 V₂O₅ 촉매전극의 전기화학적 특성을 파악하고자 했다. 그리고 (3) 전류를 공급하지 않은 개회로 상태와 비교하여 NEMCA 현상이 귀금속뿐 아니라 금속산화물에서도 나타남을 알아보기 위하여 전류밀도에 따른 반응성 변화에 대한 실험을 수행하였다.

2. 실험

2-1. 바나듐 줄의 제조

바나듐 줄의 제조는 농도의 조절이 자유롭고 높은 순도의 바나듐 줄을 제조할 수 있는 용융에 의한 방법을 선택하였다. 오산화바나듐(Junsei Chemical Co.) 3g을 알루미늄 도가니에 넣고 전기로의 온도를 900 °C까지 서서히 올린다. 이 온도로 5분간 유지하면서 오산화바나듐을 용융시킨다. 이 용융체를 중류수 100 ml가 담긴 스테인레스 용기에 갑자기 부어 용해시킨다. 바나듐 용융체가 완전히 녹을 때까지 저어준 후, 가능한 신속히 젤 내부에 남아 있는 입자(seed)를 거름종이로 여과시킨다. 이와 같은 방법으로 담적색(dark-red)의 바나듐 줄을 얻을 수 있었다. 이때 거름종이는 용도에 따라 기공이 비교적 큰 Whatman No. 1 필터와 기공이 미세한 Whatman No. 42 필터를 사용하였다.

2-2. YSZ 고체 전해질의 제조

8 mole% yttria가 포함되어 있는 YSZ 분체(Tosoh Co.) 3g을 자체 제작한 원형 mold($\phi=32$ mm)에 넣고 2740 psi의 압력을 가하여 disc 형태로 만든다. 다시 시편에 모든 방향의 균일한 압력을 가하기 위해 CIP(cold isostatic pressing) 방법을 사용하였고, 이때 압력은 20,000 psi를 유지하였다. 만들어진 시편을 700 °C까지는 3 °C/min로, 1,450

°C까지는 2 °C/min로 승온시키고 이 온도에서 2시간 동안 소결한 후 다시 상온까지 서서히 냉각시켰다. 제작된 YSZ disc의 지름은 24 mm이고 두께는 1.5 mm이었다. 소결시 disc끼리 붙는 것을 방지하기 위해 뿌려 두었던 YSZ 분체를 없애기 위해 SiC paper로 처리하고 에탄올 용액에서 초음파로 세척 후, 증류수로 닦아 건조시켰다.

2-3. 고체 전해질셀의 구성

위에서 만든 YSZ disc의 한쪽면은 Ag paste(슬라퍼화성 D-500)를 screen printing 방법으로 입히고, 120 °C에서 건조시킨 후 공기분위기에서 600 °C까지 2 °C/min로 승온하고 그 온도에서 2시간 동안 열처리하여 남아있는 유기용매를 제거하였다. 반대쪽면인 촉매전극은 바나듐 줄을 일정량 떨어뜨리고 120 °C에서 5시간 방치하여 증발시켰다. 그 후 320 °C에서 1시간 1차 소성한 후, 420 °C에서 1시간 2차 소성하였다. 촉매전극의 면적은 2.016 cm²이고 기준전극은 0.283 cm²이며 상대전극은 2.8 cm²이었다. Fig. 1은 YSZ disc 표면에 촉매전극과 기준전극을 붙인 그림이다.

2-4. 반응실험

앞에서 제작한 V₂O₅/YSZ/Ag 셀을 원하는 온도와 반응조건에 맞추기 위해 Fig. 2와 같은 반응기로 만들었다. 촉매전극측으로 CO와 공기의 혼합기체를 공급하였고, 반대쪽인 상대전극과 기준전극에는 일정한 산소조성의 공기를 사용하였다. 이때 헬륨은 90-100 ml/min, 공기는 20-50 ml/min, CO는 0.5-10 ml/min의 범위에서 조절하였다. 제작된 YSZ disc에 Ag lead선($\phi=0.15$ mm)을 접속시킨 후, 알루미늄 튜브의 한쪽 끝을 막고 세라믹 접착제(Toagosei Chemical, Aron ceramic)로 고정시켰다. 반응기의 다른 쪽은 CAJON ultra-torr 형태의 stainless steel cap과 Viton링으로 고정하였다. 또한 반응기체의 유로는 4-port 밸브를 이용해 by-pass가 가능하도록 하였다. 기체의 주입구(a)는 전극표면에 가깝게 설치해 반응기체가 전극표면과 직각으로

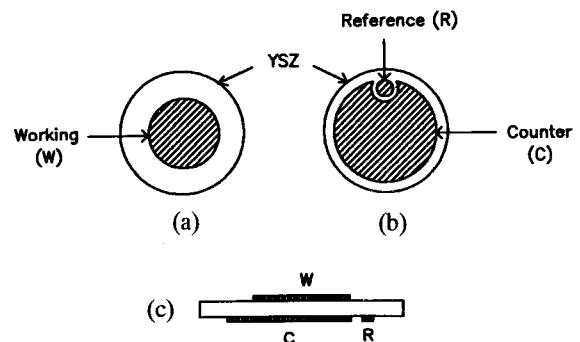


Fig. 1. Structure of the solid electrolyte cell; top(a), bottom(b) and side view(c).

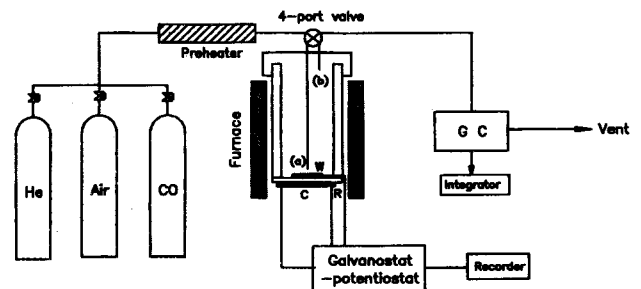


Fig. 2. Schematic diagram of the reaction system using the solid electrolyte(YSZ) and catalyst electrode.

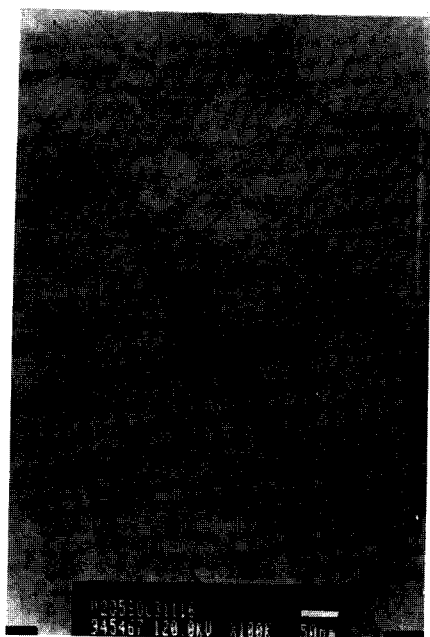


Fig. 3. Transmission electron microscopy of V_2O_5 sol by melting method.

접촉하게 하였고, 반응한 기체의 출구(b)는 전극표면에서 멀리 떨어져 설치하여 반응기 특성이 CSTR에 가깝고 출구조성이 반응기내 조성과 균일하다고 가정하였다.

반응기는 원형로로 가열하였고 온도는 열전대를 전극에 가깝게 위치시켜 측정했으며 PID controller를 사용해 로의 온도를 300-350 °C로 제어했다. 봄베에서 나오는 기체들은 혼합 chamber를 통과시켜 200 °C로 유지되는 예열기를 통과시킨 후 반응기로 보냈다. 그리고 반응생성물은 TCD를 장착한 GC(Shimadzu GC-8A)로 on-line 상태에서 분석하였다. 이때 GC column의 온도는 120 °C, inj/det 온도는 150 °C이었고 He기체는 15 ml/min으로 흘려주었다. 전기화학적 실험은 galvanostat-potentiostat(JEC-P100, JSE Co., Ltd)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. V_2O_5 촉매전극의 특성조사

Fig. 3의 용융법으로 만든 바나듐 졸의 TEM사진으로부터 졸의 형태가 섬유질 모양처럼 긴 가닥으로 연결된 고분자 줄임을 관찰할 수 있었다. 이는 Livage[11]가 metavanadate 용액을 이온교환시켜 얻은 vanadic acid를 축중합시켜 만든 바나듐 졸의 형태와 비교해 보면 매우 흡사하다는 것을 알 수 있었다. 이러한 고분자 줄로 담체에 코팅하여 막을 만들면 치밀한 층을 만들 수 있다. Fig. 4는 YSZ 위에 바나듐 졸을 코팅하고 450 °C에서 소성시킨 후의 표면(a)과 단면(b)의 사진들이다. (b)에서 볼 수 있듯이 코팅된 바나듐 졸이 비다공질일 뿐 아니라 층상형 구조를 하고 있음을 알 수 있었다. 또한 단면의 그림에서 알 수 있듯이 코팅된 바나듐 졸의 두께는 약 0.5 μm이며 YSZ와 잘 접촉하고 있음을 볼 수 있다. 그리고 V_2O_5 에 의해 기공이 완전히 막힌 상태이므로 YSZ로부터 공급받는 O^{2-} 는 V_2O_5 의 격자를 통해 이동할 수밖에 없다는 것을 보여준다. 이러한 성질은 바나듐 무기막에 대한 연구를 통해 알 수 있었다[12]. V_2O_5 /YSZ/Ag 시스템으로 반응실험을 수행할 때 온도를 바나듐 졸의 소성온도보다 높게 (600 °C 이상) 올리는 경우 코팅된 바나듐의 색이 담적색에서 검은색으로 변한다. 이렇게 변색된 부분에 대한 SEM사진을 Fig. 5에 표현

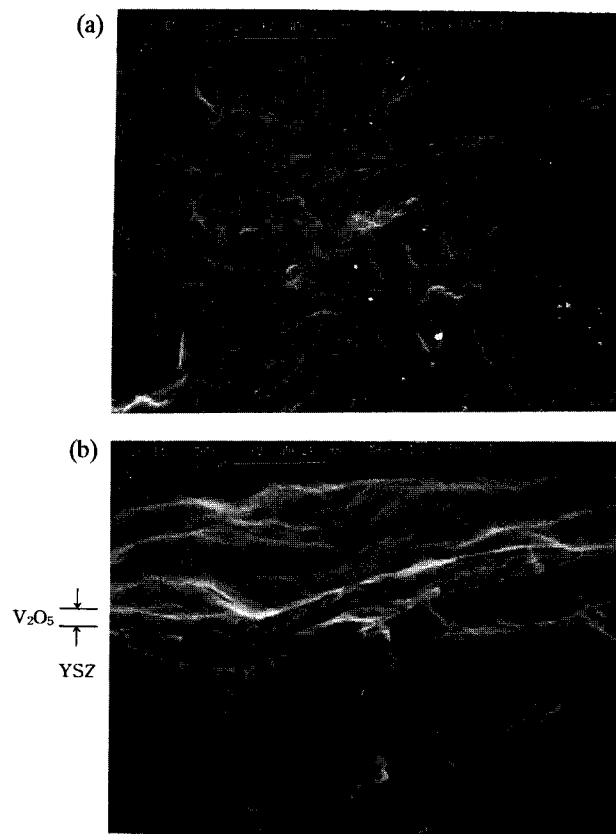


Fig. 4. Scanning electron microscopy of V_2O_5 /YSZ after calcination (450 °C).

(a) surface view, (b) cross section view

(a)와 단면(b)을 나타내었다. (a)에서 볼 수 있듯이 코팅된 바나듐 졸의 경우 온도를 지나치게 올리면 고분자 사슬이 끊어지게 됨을 알 수 있다. 다시 말해서 바나듐 졸로부터 만든 촉매가 고분자 형태임을 보여주며, 또한 온도를 지나치게 높이면 촉매의 특성이 바뀌게 된다는 것을 의미한다.

3-2. V_2O_5 촉매전극상에서의 전기화학적 특성

고체 전해질셀에 적용하는 Nernst식은 촉매전극과 기준전극이 같은 물질로 만들어진 경우와 전극에서 화학반응이 일어나지 않는 경우에만 유용하며 다음과 같이 표현한다.

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{O_2}(\text{atm})}{0.21} \quad (1)$$

여기에서 E는 측정되는 OCP 수치, R은 기체상수, n은 반응에 참여하는 전자수, F는 Faraday 상수, P_{O_2} 는 촉매전극상의 산소분압을 나타낸다. Fig. 6에서 Nernst식에 의해 계산한 이론값과 실험에서 측정한 산소분압에 따른 OCP값들을 나타내었다. 이 OCP값들 중 Ag/YSZ/Ag 시스템에 대한 것은 Nernst식에 잘 접근함을 관찰할 수 있었다. 이것은 곧 YSZ 고체 전해질을 통과하는 이온의 이동이 단지 O^{2-} 에 의해서만 일어남을 보여준다. 한편 V_2O_5 /YSZ/Ag system에 대한 OCP는 작업전극과 기준전극이 다른 물질로 만들어졌기 때문에 Nernst식에서 상당히 벗어남을 보여준다.

반응기체로써 산소만 있을 때는 산소이온에 의한 교환반응만이 존재할 수 있다.



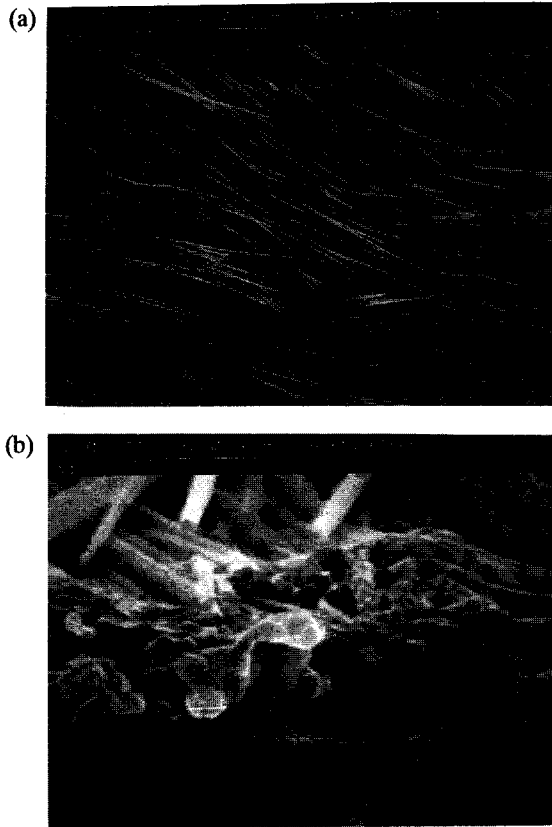


Fig. 5. Scanning electron microscopy of V_2O_5/YSZ after over-heating(600 °C).

(a) surface view, (b) cross section view

그러나 CO가 첨가되어 V_2O_5 상에서 CO 산화반응이 진행될 때 산소이온 교환반응의 전위에 CO 산화시 발생하는 전위가 합쳐져 혼합전위(mixed potential)를 일으키고, 이에 따라 OCP 감소를 가져온다고 예상할 수 있다.

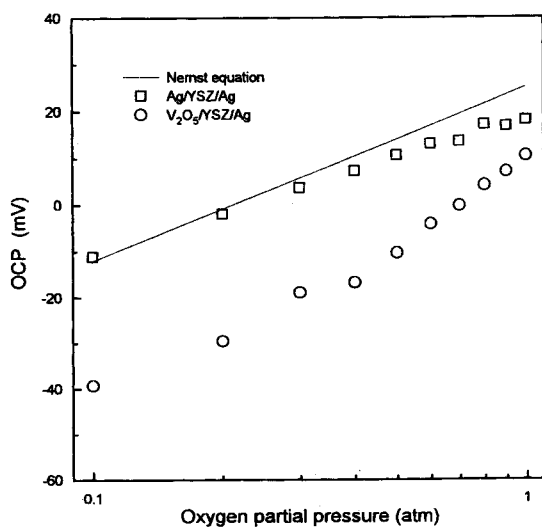


Fig. 6. Comparison of the experimental value of open circuit potential(OCP) on $V_2O_5/YSZ/Ag$ and $Ag/YSZ/Ag$ with the theoretical value by Nernst equation at 400 °C.

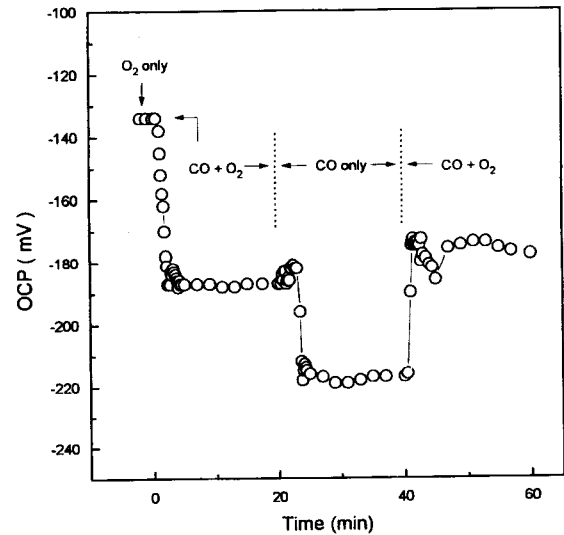


Fig. 7. Change of open circuit potential(OCP) as a function of gas compositions on $V_2O_5/YSZ/Ag$; $P_{CO}=3$ kPa, $P_{O_2}=20$ kPa, $T=400$ °C.

위와 같은 OCP의 감소는 Okamoto 등[13-16]이 수행한 연구에서도 관찰되었다. 압력범위가 $P_{CO}/P_{O_2} < 2$ 이고 온도가 350 °C일 때 YSZ 셀의 Pt상에서 측정된 OCP는 Nernst식으로부터 계산된 OCP보다 컸다는 사실로부터 유추할 수 있다. 이러한 현상은 Pt상에서 CO가 산화되는 동안 Pt에 흡착된 CO와 산소에서 고체 전해질내 O^{2-} 의 전기화학적 반응에 의해 발생하는 혼합전위(mixed potential)에 의한 것이다. 또한 Fleming[17]은 이러한 계산값과 측정치의 차이를 다음의 두 가지 반응이 동시에 일어나기 때문이라고 설명하였다.



이와 같은 현상들을 이용해서 V_2O_5 가 CO에 대하여 활성을 갖는지 알아보기 위하여 먼저 반응기체의 조성에 따른 OCP의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보여주듯이 초기에 V_2O_5 상에 산소만 있을 때 측정되는 OCP는 약 -135 mV이었으며 CO가 첨가되면 OCP는 시간에 따라 감소하여 -185 mV에서 안정되었다. 산소를 제거하면 반응기내 남아 있는 산소나 V_2O_5 상에 흡착된 산소와 반응하는 CO의 산화반응이 산소이온 교환반응보다 우세해져 OCP가 -220 mV까지 감소한다고 해석할 수 있다. 그러나 산소를 첨가하면 다시 CO와 산소가 원래의 상태로 돌아가 안정된 OCP를 보인다. 이로써 CO 존재하에서는 V_2O_5 상에서 혼합전위가 발생함을 알 수 있고, CO의 존재 유무에 따라 가역적으로 일정한 OCP값을 나타냄으로써 V_2O_5 상에서 CO 산화반응이 진행됨을 간접적으로 설명할 수 있었다. 각 CO 농도에 따른 OCP의 변화를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Open circuit potential(OCP) with CO partial pressure; $T=400$ °C

Pressure(kPa)	OCP(mV)
0	-135
2	-190
4	-200
6	-204
8	-211
10	-214
15	-220
20	-225

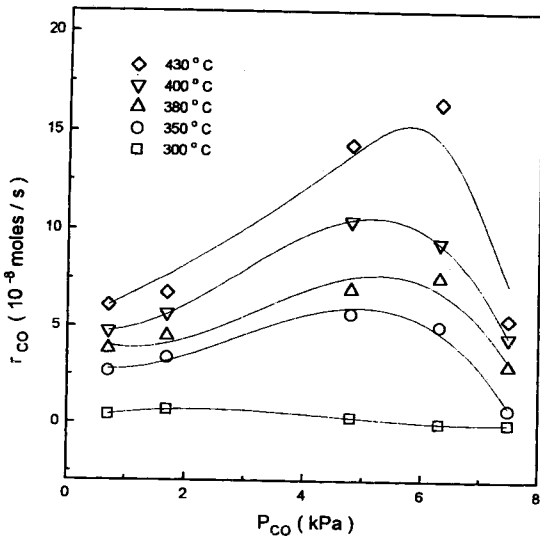


Fig. 8. Effect of temperature and CO partial pressure on the rate of CO oxidation for V_2O_5 catalyst.

Table 1은 반응조건만 같다면 측정된 OCP 값으로부터 CO의 농도를 *in-situ*로 알 수 있다는 것을 보여준다. 이런 원리를 이용하여 CO와의 반응성이 좋고 500 °C 이하에서 안정된 상을 갖는 V_2O_5 도 기존의 백금전극과 마찬가지로 센서로의 응용이 가능할 것으로 생각된다.

3-3. 고체 전해질에서 CO 산화반응특성

V_2O_5 상에서 CO 반응성을 알아보기 위하여 온도와 압력에 따른 생성물의 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 반응온도가 높을수록 반응속도는 증가하였으나, Fig. 5의 SEM 분석에서 볼 수 있듯이 너무 고온(600 °C 이상)으로 가면 V_2O_5 자체의 구조가 변하므로 그 이하의 온도에서만 반응을 실시하였다. 또한 CO의 분압이 5 kPa일 때까지는 거의 직선적으로 증가하였으며 이 산화반응이 1차 반응임을 보여준다. 그러나 6 kPa 이상의 압력에서는 오히려 반응성이 떨어지고 있다. 한편 Conrad 등[18]은 촉매표면 위에서 CO의 덮힘정도가 1/3이 넘으면 산소의 화학흡착이 제한된다고 발표하였다. 이와 같은 결과로부터 V_2O_5 상의 CO 압력이 필요이상으로 높아지면 오히려 CO 산화반응이 억제되는 것으로 생각할 수 있다.

바나듐 졸로부터 만든 촉매를 고체 전해질(YSZ)에 코팅하여 제작한 전기화학적 반응셀에서 CO의 분압에 따른 반응성을 Fig. 9에 실었다. CO의 분압이 클수록 CO_2 생성속도가 커짐을 관찰할 수 있었다. 또한 CO의 분압이 9.02 kPa인 경우는 CO_2 의 생성속도가 급격히 떨어지는데 이러한 현상도 CO 분압이 상대적으로 커지면 CO의 과도한 덮힘으로 인해서 산화반응이 억제되기 때문이라고 생각된다.

Fig. 10은 폐회로 상태에서 가해지는 전류에 따른 반응속도의 변화를 나타내었다. 실험초기 전류가 가해지지 않은 개회로 상태이고 $P_{CO}=3.2$ kPa일 때 정상상태의 반응속도는 $r_{CO}=8.3 \times 10^{-9}$ mole CO/s이었다. 그러나 $t=0$ 에서 +50 μA 의 전류를 흘려주면 2.6×10^{-10} g-atom O/s의 산소원자가 이동한 것으로 예상할 수 있다. 이로 인하여 CO의 반응속도는 개회로일 때의 반응속도보다 $\Delta r=7.7 \times 10^{-9}$ mole CO/s만큼 증가되었다. 이는 faradic 반응에 의한 예상 CO 반응속도보다 약 30배 증가한 수치이다. 그리고 흐르는 전류를 0으로, 다시 말해서 개회로 상태로 바꾸면 반응속도는 원래의 상태로 돌아온다. 전류를 +100 μA 로 가하면 반응속도는 시간에 따라 증가하며 50 μA 를 가할 때보다 약간 증가한 $\Delta r=9.9 \times 10^{-9}$ mole CO/s의 변화를 보였다. 또한 개회로 상태로 만들면 반응속도는 초기의 상태까지 감소된다. 이러

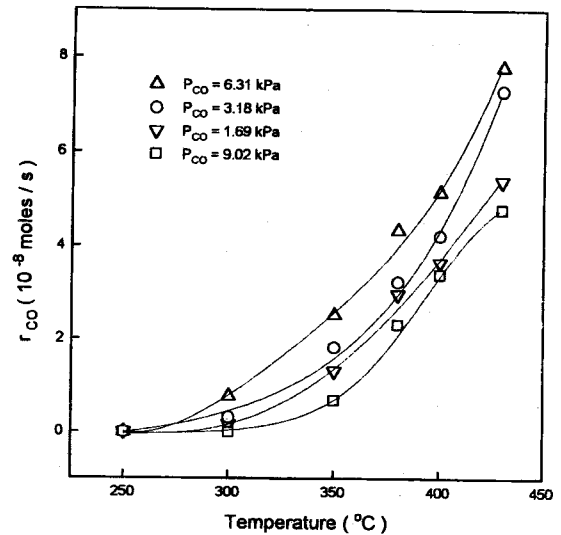
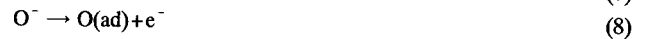


Fig. 9. Rate changes of CO oxidation with CO partial pressure on $V_2O_5/YSZ/Ag$ cell; $I=0 \mu A$.

한 경향을 Fig. 11에서 전해질을 통과하는 O^{2-} 와 쉽게 비교하기 위해서 CO의 산화에 쓰이는 산소원자의 수로 나타내었다. 정의에 의해서 항상인자(Λ)는 다음 식으로 나타낸다[6].

$$\Lambda = \Delta r / (I/2F) \quad (6)$$

V_2O_5 촉매전극에 +50 μA 를 가했을 때 계산된 Λ 는 (6)식에 의해 $P_{CO}=3.2$ kPa일 때 28.2이고 $P_{CO}=5.9$ kPa일 때 33.9이었다. 또한 가해진 전류가 +50 μA 에서 +200 μA 사이일 때 계산된 Λ 는 10에서 30 사이의 값을 나타낸다. 이와 같은 NEMCA 현상($\Lambda > 1$)을 이해하기 위해서는 고체 전해질로부터 V_2O_5 로 공급되는 O^{2-} 가 V_2O_5 의 표면에서 일어나는 두 가지의 산화반응을 고려해야 한다.



이때 $O(ad)$ 이 발생하는 반응 (8)이 반응 (7)보다 느리기 때문에 발생된 O^- 가 촉매전극 전체로 퍼져 나가고 결국 촉매전극의 일함수를

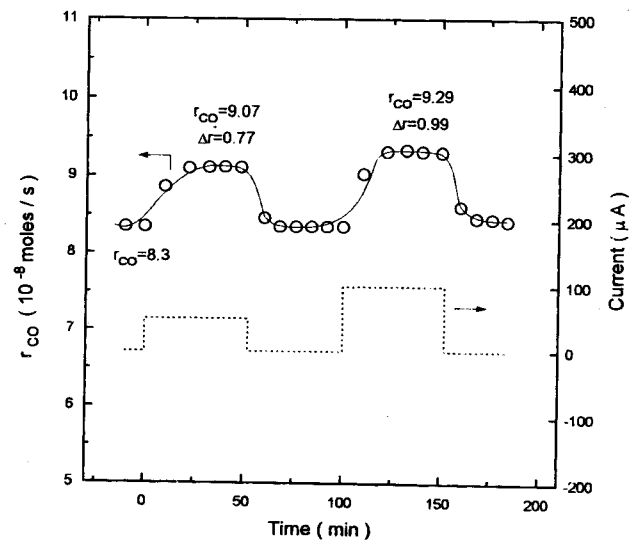


Fig. 10. Rate response to step changes in applied current on $V_2O_5/YSZ/Ag$; $P_{CO}=3.2$ kPa, $T=430^\circ C$.

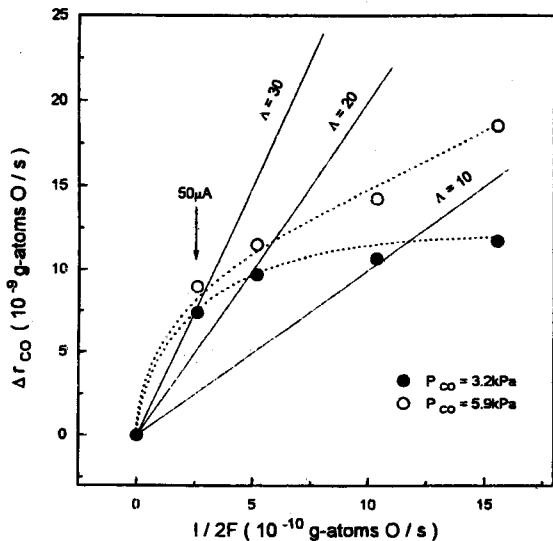


Fig. 11. Steady state effect of applied current ($I > 0$) on r_{CO} for $V_2O_5/YSZ/Ag$; $T=430^\circ C$.

변화시킬 수 있다. 일함수가 증가하면 촉매전극 표면에서 전자를 빼앗는데 필요한 에너지가 증가하여 촉매전극이 흡착분자에 전자를 공급하지 않아 촉매와 흡착분자의 결합력을 떨어뜨린다[19].

한편 V_2O_5 촉매의 활성점은 (101)면에 존재하는 $V=O$ 인 것으로 알려졌다. CO 인 경우 V_2O_5 촉매에 격자산소의 결합위치인 V^{5+} 에 흡착하거나 $V=O$ 에 탄산기를 이루며 흡착한다고 알려져 있다. 특히 CO 가 V_2O_5 표면의 $V=O$ 에 흡착하여 인접 $V=O$ 와의 반응으로 탄산기를 형성한다는 것이 Hirota 등[20]에 의해 제시되었다. $V=O$ 에 탄산기를 이루며 흡착한 CO 는 CO_2 로 탈착하면서 촉매표면을 환원시키는 것으로 알려졌다. 탄산기를 이루며 흡착한 CO 는 탈착하는데 고온이 필요하므로 그만큼 탈착에너지가 큰 경로이다[21]. 이러한 에너지 장벽은 전위를 조정함으로써 발생하는 V_2O_5 와 흡착분자의 결합력 감소로 극복되고 반응성이 향상되는 결과를 가져오는 것으로 생각된다.

4. 결 론

고체 전해질($V_2O_5/YSZ/Ag$)상에서 CO 산화반응을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) CIP(cold isostatic pressing)에 의해 제작된 YSZ 고체 전해질을 $Ag/YSZ/Ag$ 셀을 이용하여 OCP를 측정하면 Nernst식에 근접하며, 이것은 YSZ 가 순수한 O^{2-} 이온전도체임을 의미한다.

(2) CO 존재하에서는 V_2O_5 상에서 혼합전위가 발생하였고, CO 의 유무에 따라 가역적으로 일정한 OCP값을 나타냄으로써 V_2O_5 상에서 CO 산화반응이 진행됨을 알 수 있었다.

(3) V_2O_5 촉매전극에 일정한 전류를 가했을 때 $I/2F$ 보다 큰 반응속도의 증가가 관찰되었고, 이는 NEMCA 현상이 일어났음을 의미한다. 이때 계산된 향상인자는 $\Lambda=28.2(50 \mu A, P_{CO}=3.2 \text{ kPa})$ 과 $\Lambda=33.9(50 \mu A, P_{CO}=5.9 \text{ kPa})$ 이었다.

사용기호

e	: electron
E	: open circuit potential of solid electrolyte cell [mV]
F	: Faraday constant [96,500 C/equiv]
I	: current density [A/cm^2]
n	: electron number
P	: pressure [atm]
r_o	: reaction rate under OCP [g-moles/s]
Δr	: $r - r_o$ [g-moles/s]
R	: gas constant [$m^3 \cdot Pa/mol \cdot K$]
V_{WR}	: voltage of catalyst electrode [mV]

그리스 문자

Λ	: enhancement factor
ϕ	: work function [mV]

참고문헌

1. Poncet, V.: "Advances in Catalysis", Academic Press, New York, 32(1983).
2. Hegedus, L. L.: "Catalyst Design: Progress and Perspectives", Wiley, New York(1987).
3. Stoukides, M. and Vayenas, C. G.: *J. Catal.*, **69**, 18(1981).
4. Stoukides, M. and Vayenas, C. G.: *J. Catal.*, **70**, 137(1981).
5. Vayenas, C. G., Bebelis, S. and Neophytides, S.: *J. Phys. Chem.*, **92**, 5083(1988).
6. Vayenas, C. G., Bebelis, S., Yentekakis, I. V. and Lintz, H. G.: *Catal. Today*, **11**(3), 30(1992).
7. Wagner, C.: *Adv. Catal.*, **21**, 323(1970).
8. Vayenas, C. G. and Saltsburg, H. L.: *J. Catal.*, **57**, 296(1979).
9. Trimm, D. L.: "Design of Industrial Catalysts", Elsevier, New York (1980).
10. Prasad, R., Kennedy, L. A. and Ruckenstein, E.: *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **26**(1), 1(1984).
11. Livage, J.: *J. Coll. Int. Sci.*, **94**, 75(1983).
12. 문상진: "바나듐을 코팅한 무기막의 선택적 산소 투과특성에 관한 연구", 고려대학교 석사학위논문(1995).
13. Okamoto, H., Obayashi, H. and Kudo, T.: *Solid State Ionics*, **1**, 319(1980).
14. Okamoto, H., Obayashi, H. and Kudo, T.: *Solid State Ionics*, **3/4**, 453(1981).
15. Okamoto, H., Obayashi, H. and Kudo, T.: *J. Catal.*, **82**, 322(1983).
16. Okamoto, H., Obayashi, H. and Kudo, T.: *J. Catal.*, **82**, 332(1983).
17. Fleming, W. J.: *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 21(1977).
18. Conrad, H., Ertel, G. and Kuppers, J.: *Surf. Sci.*, **76**, 323(1978).
19. Bebelis, S. and Vayenas, C. G.: *J. Catal.*, **118**, 125(1989).
20. Hirota, K., Kera, Y. and Teratany, S.: *J. Phys. Chem.*, **72**, 3133 (1968).
21. 김을산, 최기혁, 이호인: *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **5**(2), 189(1994).