

고체전해질 전지 반응기를 이용한 일산화탄소의 제거

Removal of carbon monoxide using a solid electrolyte cell reactor

신 석 재* · 오 인 환**

Seock-Jae Shin · In-Hwan Oh

(1996년 1월 15일 접수, 1996년 9월 20일 채택)

ABSTRACT

When fossil fuels are burned they produce CO gas because of incomplete combustion. If the CO gas reacts with the hemoglobin in the red blood cells, it may result in death or sequelae. Generally, the CO gas is eliminated in the form of the CO₂ gas by the oxidation reaction over the platinum catalyst. In this study, the electrochemical CO removal was investigated by using the solid electrolyte cell reactor, the type of which was represented as reactants/Pt/Y₂O₃-ZrO₂/Pt/Air. If the overpotential was applied to the platinum working electrode, the conversion could be changed with the overpotential applied. It was found that the oxidation rate could be increased 2.8 times higher than that of the normal condition, i. e. under open circuit conditions when P_{CO}/P_{O₂} was 0.5 and overpotential was 0.9V. From these results, it is concluded that the reactor used in this study is more efficient than conventional catalytic reactors.

1. 서 론

대부분의 산업, 수송, 가정, 상업 등의 분야에서 필요로 하는 에너지는 석탄이나 석유와 같은 화석에너지에 절대적으로 의존하고 있다. 우리나라의 경우 1989년 이후 에너지 소비 증가율이 경제성장률을 상회하여 연 10%씩 증가하고, 특히 석유에 대한 의존도가 심화되어 1991년 기준으로 원자력을 제외하고 77.6%의 에너지원을 수입에 의존하고 있다. 최종에너지의 소비면에서는 산업과 수

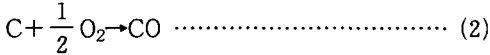
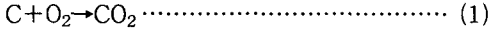
송 부분이 주도적인데 그 구성비를 살펴보면 산업부분의 경우 석유 56%, 유연탄 29.8%, 전력 13.4%, 가정과 상업부분에서는 석유 46.5%, 무연탄 32.8%, 전력 12.6%로 이루어져 있다¹⁾.

이중에서 석유, 유연탄 및 무연탄은 주성분이 탄소인 화석연료로서 광범위한 경우에 대하여 열원으로 이용되며 연소할 때의 열을 사용하고 있다. 화석연료의 연소반응은 완전연소와 불완전연소로 나누어지며 연료의 연소속도가 느리고 산소가 충분히 공급되는 경우에는 식(1)과 같이 완전

* 영지대학교 화학공학과

** 한국과학기술연구원 화공연구부

연소가 일어나지만 대부분의 경우에는 식(2)와 같이 불완전연소가 함께 일어난다. 이와 같이 연료의 불완전연소에 의해 발생하는 CO가 공기 중에 존재하는 유해 CO의 주된 원인이다.



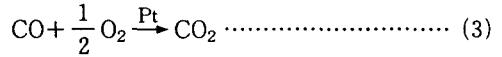
CO의 발생원은 고정 오염원과 이동 오염원으로 구분되며 고정 오염원의 경우 연소시설의 용도에 따라 산업용과 발전용은 500~540톤/년, 난방과 수송부문은 220,000~313,000 톤/년의 CO가 발생한다. 이동 오염원은 승용차가 주 발생원으로서 220,408톤/년의 CO가 발생한다²⁾. 이와 같이 CO는 난방과 수송 분야에서 대부분이 생성된다. CO는 연소장치의 개선으로 인하여 1988년을 정점으로 하향추세에 있으나 밀폐된 공간의 경우에는 계속 문제가 되고 있다.

CO₂의 경우에는 드라이아이스, 냉매 또는 소화기 등에 사용되며 인체에 무해하므로 연료가 연소하면서 발생하는 CO₂는 문제가 되지 않는다. 다만 CH₄와 함께 CO₂가 온실효과에 미치는 영향이 크므로 Montreal 의정서에 의하여 CO₂ 발생량을 규제하고 있다. 그러나 연료의 불완전연소에 의하여 발생하는 CO는 무색무취로서 적혈구 중의 헤모글로빈과 강하게 결합하여 산소와 헤모글로빈의 결합을 방해하므로 심할 경우 사망에 이르게 하기도 한다. 급성중독의 경우 CO의 농도와 흡입시간에 따라서 지능저하, 실어증, 보행장애 등의 후유증을 보일 수 있다³⁾.

이와 같이 연료의 연소에 의해 발생하는 CO는 인체에 유해하며 특히 밀폐된 공간에 난방기구와 같은 CO의 발생원이 있는 경우 상당히 위험하다. 산업용 연소장치의 경우에는 주거지와 거리를 떨어져 있고 연소 조건을 조절할 수 있으며 또한 발생된 기체는 대기중으로 방출되므로 인체에 직접적으로 미치는 영향이 적으나 난방장치의 경우에는 주거지에 바로 설치되고 특히 실내 난방기의 경우에는 난방을 위한 연소기체가 실내로 바로 배출되므로 연소기체에 의한 피해가 크게 나타난다.

기존에 사용되는 CO제거 방법은 산화촉매를 이용하는 방법이 보편적으로 사용되어 왔으며 촉매는 백금이 주로 사용되고 있다. 백금을 사용할 때 연소가스 중의 CO는 식(3)과 같이 산소와 반응하

여 CO₂로 제거된다.



백금을 사용한 CO의 산화반응은 배기가스 정화용과 같이 광범위하게 연구된 반응 중의 하나이다. 그러나 지금까지의 반응은 일반적인 촉매반응일 뿐 본 연구와 같이 고체전해질 반응기를 전지형태로 구성하여 전기를 과전위 형태로 가하는 경우는 없었다. 기존의 반응기와는 다르게 고체전해질과 금속을 사용하여 고체전해질 전지를 만들고 고체전해질을 사이에 두고 마주보고 있는 두 금속전극에 전위차를 가하면 CO의 제거 속도가 전위차를 가하지 않았을 때와 비교하여 크게 증가하는 것이 보고되었다⁴⁾. 이와같이 고체전해질 전지를 이용하여 전기를 가할 경우에는 가해진 전기에 비하여 제거율이 크게 증가하며 반응에 따라서 500배까지 증가하는 경우도 관찰되었다.

따라서 본 연구에서는 연료의 연소로 인하여 발생하는 CO를 제거하기 위하여 기존의 백금을 사용한 촉매반응기가 아닌 고체전해질 전지 반응기를 사용하였으며 이때 외부에서 전기를 가할 때 CO제거율의 변화를 관찰하고자 하였다.

2. 이론적 배경

2.1 고체전해질

Michael Faraday는 1834년 500°C로 가열된 PbF₂가 전기전도체임을 확인하였다. 그로부터 100년 후 PbF₂가 F-이온 전도체라는 사실이 밝혀짐으로서 이온들이 고체 속에서도 액체전해질과 같이 빠른 속도로 이동함을 알았다. 고체전해질에서의 이온전도도 σ 는 다음과 같이 나타낸다.

$$\sigma = (\sigma_0/T) \exp(-E_A/k_b T) \dots\dots\dots (4)$$

여기서 σ_0 는 ionic charge, mobile ion concentration, frequency, jump distance의 함수이고, E_A는 defect motion에 대한 활성화에너지, k_b는 Boltzmann상수, T는 온도이다⁵⁾.

식(4)에서와 같이 온도가 높아지면 고체전해질의 이온전도도는 급격히 증가한다. 고체전해질의 이온전도도는 반도체보다 크고 금속보다 작으며 일반적으로 수용액의 이온전도도와 비교된다. 고체전해질에는 딱딱한 형태의 refractory material과 부드러운 형태의 polymeric electrolyte, stoichiome-

tric electrolyte, non-stoichiometric electrolyte, doped된 형태 등 상당히 많은 종류가 밝혀져 있다.

산소이온 전도체는 대표적인 고체전해질의 하나로서 주로 ZrO_2 , ThO_2 , CeO_2 와 같은 4가 금속화합물에 Sc_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 와 같은 2가 혹은 3가의 금속 산화물이 용해되어 있는 고용체(Solid solution)이다. 산소이온 전도체 중 ZrO_2 에 Y_2O_3 를 고용시킨 것을 Ytria Stabilized Zirconia(YSZ)라고 하며 첨가한 Y_2O_3 의 양을 같이 표현한다. 일반적으로 사용하는 YSZ는 6mol%~10mol% YSZ이다.

2.2 고체전해질 전지 반응기

Wagner는 금속이나 금속산화물 촉매상의 산소 활동도를 측정하기 위하여 고체전해질 전지를 사용할 수 있으며 또한 불균일계 촉매반응을 연구하는데 매우 중요한 역할을 할 수 있다는 것을 제안하였다⁶⁾. 고체전해질 전지를 이용하기 위해서는 고체전해질과 작동전극(working electrode), 기준전극(reference electrode), 상대전극(counter electrode)으로 전극이 구성되어야 하며 작동전극이 촉매로 작용한다.

고체전해질 전지의 촉매 전극에 과전위, 또는 전류를 가하면 고체전해질을 통과한 이온에 의해 화학반응을 유도할 수 있다. 이러한 전기화학적 방법을 이용한 촉매반응으로는 H_2O 의 전기분해반응⁷⁾, NO 의 분해반응⁸⁾, CO 의 수소화 반응⁹⁾ 등이 연구되었다. 위의 반응에서 반응속도의 증가는 식 (5)와 같이 Faraday법칙에 의존한다.

$$\Delta r = \frac{I}{2F} \dots\dots\dots (5)$$

여기서 I는 전류, F는 Faraday 상수, Δr 은 반응속도의 변화이다. 즉, 촉매반응보다 전기화학반응이 우세하여 고체전해질 양쪽의 전극에 흐르는 전류만큼 반응속도가 변화한다. 이러한 현상은 전극-고체전해질 경계의 분극(polarization)이 작은 경우에 나타난다.

만일 전극에 충분한 전류나 전압을 걸어주면 고체 전해질로부터 이온이 전극으로 흘러가 전극의 chemical potential을 변화시키며, 전극 표면으로 공급된 이온 한 개는 수많은 흡착분자로 하여금 반응에 참여하게 하여 결국 전극의 활성도와 선택도에 현저한 변화를 일으킨다. 이때 관찰되는 반응

속도의 변화는 가한 전류보다 매우 크게 나타난다.

$$\Delta r > \frac{I}{2F} \dots\dots\dots (6)$$

이와 같은 현상을 촉매활성도의 비페러다이스성 전기화학적 변경(non-faradaic electrochemical modification of catalytic activity, NEMCA)라 부르며 이 현상에 의해 촉매 전극 표면의 활동도와 선택도를 향상시킬 수 있다. 이때에 필요한 전기 에너지는 적은 양이어도 되며, 이때의 전류는 $\mu A/cm^2 \sim mA/cm^2$ 인 경우에도 가능하므로 상기와 같은 NEMCA현상은 낮은 온도에서도 얻을 수 있다.

3. 실험

고체전해질 시편과 금속 촉매전극을 만들기 위한 공정도를 Fig. 1에 나타내었다. 8mol% YSZ 분체(Tosoh, TZ-8Y)를 mold로 성형한 후 다시 100 MPa의 압력으로 isostatic pressing하였다. 이

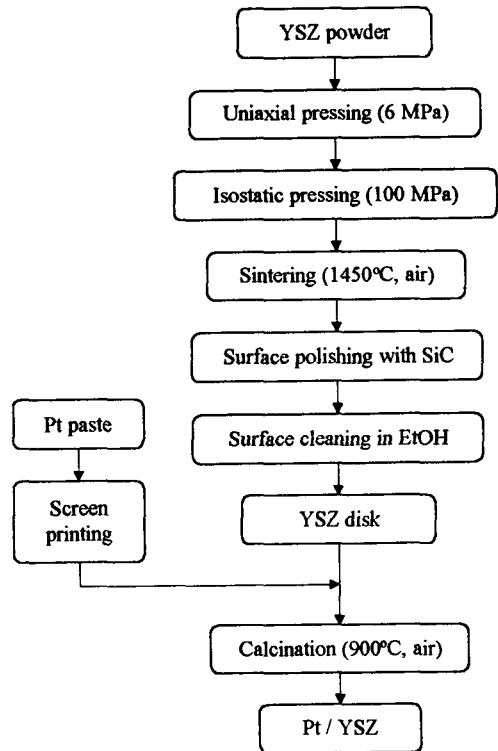


Fig. 1 Pt/YSZ preparation procedure

를 1450°C에서 소성하여 고체전해질 YSZ disk를 만들었다. 제작된 YSZ disk는 지름이 24mm, 두께가 1.5mm이었다. YSZ disk 표면을 SiC paper로 연마하였으며, 이를 에탄올 용액에서 초음파 세척하고 다시 증류수로 세척한 후 건조시켰다.

전극과 촉매의 역할을 동시에 하는 물질로 백금을 사용하였으며 백금 paste(Johnson Matthey, TR-7905)를 YSZ disk 위에 박막 형태로 증착시켰다. 이와 같은 방법으로 disk의 한 면에 작동전극을 입히고, 그 반대편에 상대전극과 기준전극을 입혔다. YSZ disk상에 증착된 백금은 건조 후에 900°C에서 열처리하였다. 전극의 크기는 작동전극이 1.13cm², 상대전극이 2.70cm², 기준전극이 0.13cm²이었으며 제조된 백금/YSZ의 단면을 Fig. 2에 나타내었다.

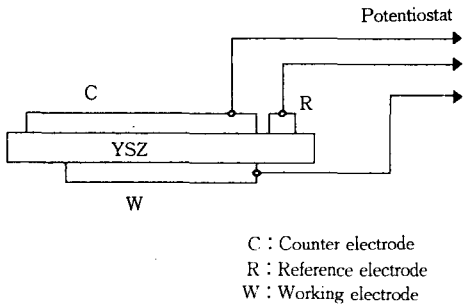


Fig. 2 Schematic diagram of the cross-section of the solid electrolyte disk deposited with electrodes

고체전해질 전지 반응기는 외경 25mm, 내경 18.8mm, 길이 178.8mm의 알루미늄 튜브를 사용하였는데 한쪽 끝은 위에서 제작한 백금/YSZ disk를, 다른 한쪽 끝은 Cajon ultra-torr adaptor를 장착하였으며 작동전극이 반응기 내부에 위치하도록 하였다. 백금/YSZ disk와 알루미늄 튜브와의 고정에는 ceramic bond (Aremco, 552)와 glass powder (Nippon Electric Glass Co., GA-4)를 사용하였다.

반응기체의 유량은 mass flow controller(MFC, Unit, UFC1200A)를 사용하여 조절하였다. 운반기체는 고순도 He를 사용하였고, 여기에 반응물인 CO와 O₂를 혼합하여 반응기로 보내었다.

반응 생성물은 TCD를 장착한 기체 크로마토그래프 (HP, 5890 I)를 사용하여 on-line으로 분석하였다. 전기화학 실험은 potentiostat/galvanostat (EG & G, Parc 273A)와 digital voltmeter (HP, 3456A)를 이용하였고, 이의 조작은 on-line으로 연결된 개인용 컴퓨터로 하였다.

반응기 및 전체 반응시스템을 Fig. 3에 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

고체전해질을 이용한 CO의 제거반응은 과전위를 가하지 않은 상태에서의 반응과 과전위를 가진 상태에서의 반응을 비교하여 CO의 제거율이 어떻

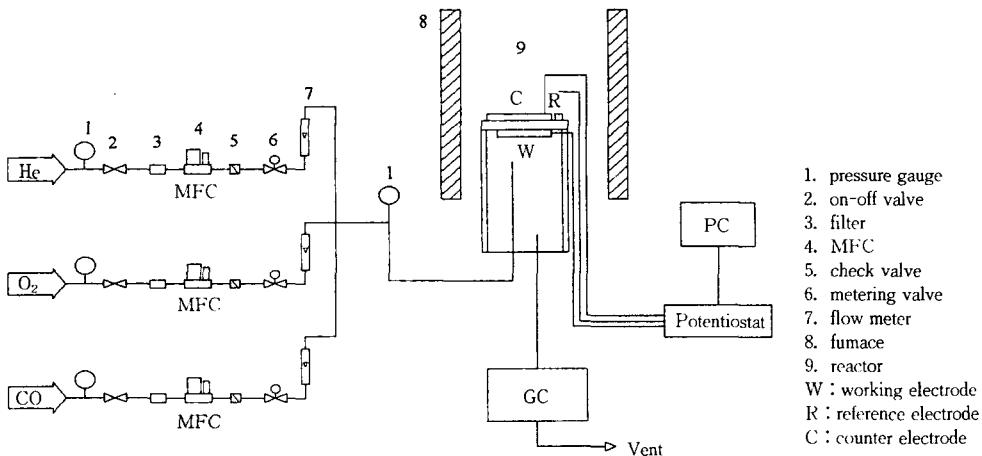


Fig. 3 Schematic diagram of the reaction system

게 변화하는가 관찰하였다. 이때 CO 제거율에 대한 P_{CO} 와 P_{O_2} 의 상대적인 영향을 살펴보기 위하여 P_{CO}/P_{O_2} 를 변화시켰으며 전체 반응기체의 유량 및 반응기내의 체류시간을 일정하게 하기 위하여 P_{CO} 와 P_{O_2} 의 합을 0.02atm으로 고정시켰다.

Fig. 4는 개회로 상태, 즉 과전위를 가하지 않은 상태에서 CO와 O_2 의 합을 0.02atm으로 하고 CO와 O_2 의 비가 변화할 때 CO의 전환율과 식(3)의 반응속도를 나타낸 것이다. 이때 반응온도는 500°C로 고정시켰다. Fig. 4에 의하면 CO가 0.0067atm, O_2 가 0.0133atm으로 P_{CO}/P_{O_2} 가 0.5일 때 최대의 제거율을 나타내었으며 P_{CO}/P_{O_2} 가 증가함에 따라 식(3)의 반응속도와 CO의 전환율이 감소하였다. 즉, CO가 감소하고 O_2 가 증가할수록 CO의 전환율과 반응속도가 증가하는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 실험결과로부터 고체전해질 전지 반응기를 사용하는 본 실험과 같은 조건에서 과전위를 가하지 않았을 때 CO의 전환율과 반응속도의 최대값은 P_{CO}/P_{O_2} 가 0.5일 때 얻을 수 있었다. 따라서 실제 조업조건인 경우에는 $P_{CO}/P_{O_2}=0.5$ 가 되도록 공기의 양을 조절하면 최대의 제거율을 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

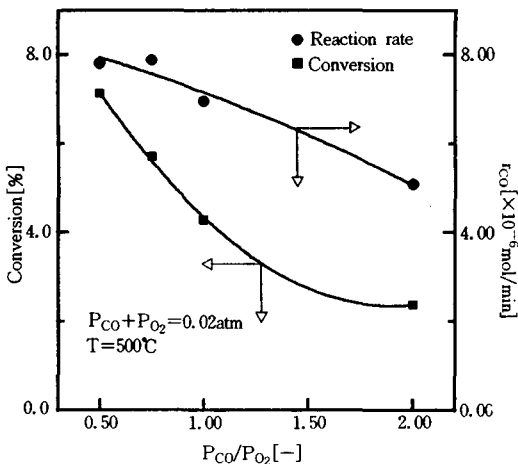


Fig. 4 Effect of P_{CO}/P_{O_2} on the conversion and reaction rates at fixed $P_{CO}+P_{O_2}$ of 0.02atm under the open circuit condition

$P_{CO}+P_{O_2}$ 를 0.02atm으로 고정시키고 P_{CO}/P_{O_2} 를 0.5, 0.75, 1.0, 2.0으로 변화시켰을 때 과전위를 가하여 이때의 CO전환율을 관찰한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 반응기의 내부에 CO가 포함된 기

체를 공급하고, 반응기의 외부에 공기가 있을 때 반응기 내부의 작동전극과 반응기 외부의 기준전극 사이에서 관찰되는 전위를 개회로 전위로 하는데 이때의 개회로 전위로부터 $-0.9\sim 0.9V$ 까지의 전위를 더 가하였다. 이때 가해지는 전위를 과전위라고 한다. Fig. 5에서 과전위가 0인 경우가 개회로 상태이며 이때의 CO 전환율은 Fig. 4의 경우와 같다. 과전위를 가하지 않은 개회로 상태에서의 CO 전환율과 비교하여 과전위를 “-”로 가한 경우에는 CO의 전환율이 감소하였으나 과전위를 “+”로 가한 경우에는 과전위가 증가함에 따라 CO의 제거율이 급격히 증가하여 P_{CO}/P_{O_2} 가 0.5인 경우에는 개회로 상태와 비교하여 2.8배까지 증가하였다. 그림에서 과전위를 “+”로 더 크게 가하면 CO 제거율이 증가하는 것으로 나타나지만 과전위가 1.2V를 넘으면 전극이 증착된 고체전해질이 환원되어 고체전해질의 특성을 잃게된다. 고체전해질 전지 반응기에 과전위를 가하는 Fig. 5의 경우도 과전위를 가하지 않은 Fig. 4의 경우와 같이 $P_{CO}/P_{O_2}=0.5$ 일 때 높은 제거율을 나타내었다. 따라서 과전위를 가하여 CO를 제거할 때 P_{CO}/P_{O_2} 가 0.5이고 과전위가 “+”로 큰 경우에 높은 제거율을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

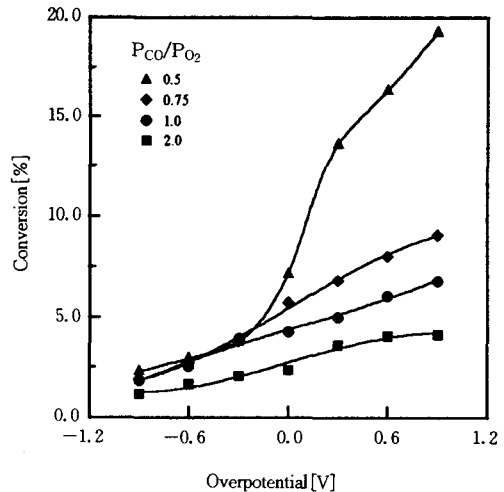


Fig. 5 Effect of overpotential on the conversion at different P_{CO}/P_{O_2} when $P_{CO}+P_{O_2}=0.02atm$

Fig. 5와 같은 조건으로 과전위를 가하면 산소 이온이 고체전해질의 내부를 이동하게되며 이때의 이온 이동에 의해 전류가 측정된다. $P_{CO}+P_{O_2}=0.02atm$, $P_{CO}/P_{O_2}=0.5$ 일 때 과전위의 변화에 따른

전류의 변화를 관찰하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 과전위는 기준전극과 작동전극 사이의 개회로 전위를 기준으로 가하였으며 이때 작동전극과 상대전극사이에 흐르는 전류를 측정하였다. “-”과전위의 경우 “+” 과전위와 비교하여 상대적으로 전류가 작게 흘렀으며 과전위가 증가함에 따라 “+”과전위의 경우 “-”과전위에 비하여 전류의 증가폭이 크게 나타났다. 과전위를 가했을 때 초기 5~10분 동안에는 전류가 안정되지 않았으며 이러한 현상은 전극에서의 물질이동이 전자의 이동속도에 영향을 미치고 이것이 율속단계로 작용하기 때문이었다. 5~10분이 지나면 전류는 안정된 상태를 나타내었으며 200분 까지 일정하게 유지되었다. 따라서 과전위를 가하고 50분 후의 전류를 정상상태 전류로 하였다. 과전위가 큰 경우 한계전류가 나타나는데 이와 같은 한계전류는 주어진 백금/고체전해질 계에서 흐를 수 있는 최대전류를 의미한다. 한계전류에서 전류는 물질이동에 영향을 받는데 본 연구의 경우 고체전해질에서 산소이온의 이동과 금속촉매에서 산소의 흡착, 탈착속도에 의해 전류가 영향을 받게 된다. 본 연구의 경우 한계전류는 약 35mA이었다.

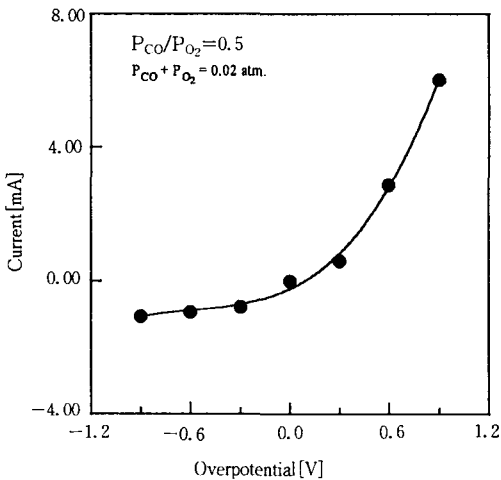


Fig. 6 Current against overpotential when $P_{CO}/P_{O_2}=0.5$ and $P_{CO}+P_{O_2}=0.02atm$

한편 식(5)를 이용하면 이온의 이동에 의해 흐르는 전류로부터 Faraday법칙에 의해 증가된 CO 제거반응속도를 계산할 수 있다. 이렇게 계산된 반응속도가 측정된 반응속도와 같으면 CO 제거반응이 Faraday법칙을 따르는 것을 의미하지만(즉,

가해준 전류양 만큼 반응이 진행) 본 연구에서 측정된 실제 반응속도는 Faraday법칙에 의해 계산된 값보다 크게 나타나며 이 현상은 NEMCA 현상으로 설명할 수 있다¹⁰⁾.

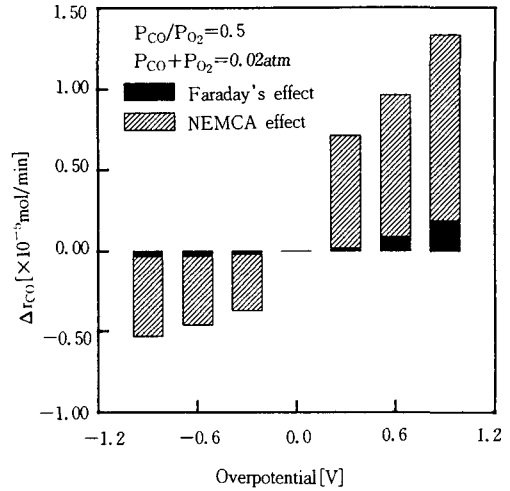


Fig. 7 Effect of overpotential on the reaction rates induced by Faraday's law and NEMCA effects when $P_{CO}/P_{O_2}=0.5$ and $P_{CO}+P_{O_2}=0.02atm$

Fig. 7은 과전위에 의해 반응속도가 변화할 때 Faraday법칙과 NEMCA 현상의 영향을 각각 알아보기 위하여 $P_{CO}+P_{O_2}=0.02atm$, $P_{CO}/P_{O_2}=0.5$ 일 때 Faraday법칙과 NEMCA현상이 각각 반응속도 변화에서 차지하는 비율을 나타낸 것이다. Faraday법칙의 계산에 사용된 전류는 Fig. 6에서 측정된 전류를 사용하였으며 NEMCA현상의 크기는 전체 반응속도변화와 Faraday법칙에 의한 반응속도변화의 차이로부터 구하였다. Fig. 7에서 막대 그래프의 전체 높이는 과전위를 가함으로써 변화된 반응속도를 의미한다. 반응속도의 변화는 과전위의 크기에 관계없이 Faraday법칙보다 NEMCA 현상이 지배적임을 알 수 있었으며 과전위가 0.9V 일 때 Faraday법칙에 의한 영향이 다소 크게 나타나는 것은 Fig. 6에서와 같이 “+”과전위가 증가하면서 전류가 급격히 증가하기 때문이었다. 그러나 과전위가 0.9V인 경우 역시 Faraday법칙의 영향보다 NEMCA현상의 영향이 지배적이었으며 그 비율은 전체 반응속도의 변화 중 86%를 차지하였다. 과전위가 $-0.9\sim 0.3V$ 의 범위에서 전체반응속도의 변화 중 NEMCA 현상이 차지하는 비율은 94~97%로서 반응속도의 변화는 가해준 전기에 의

한 Faraday법칙에 의한 효과보다 NEMCA 현상에 의한 것임을 알 수 있었다. 따라서 가해주는 전기 에너지와 제거율과의 관계로부터 최적의 조업조건은 $P_{CO}/P_{O_2}=0.5$, 과전위는 0.9V인 경우임을 알 수 있었다.

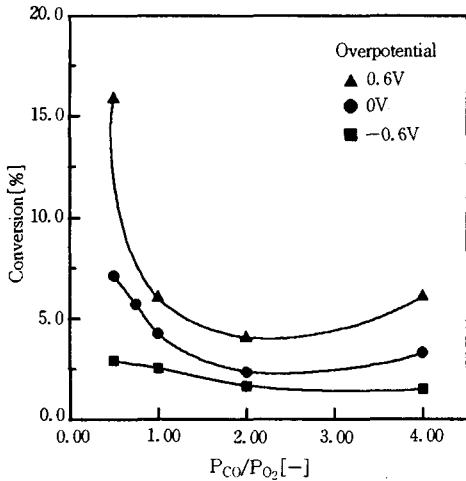


Fig. 8 Effect of P_{CO}/P_{O_2} on the conversion at the different overpotentials when $P_{CO}+P_{O_2}=0.02atm$

Fig. 8에는 과전위가 $-0.6V, 0V, 0.6V$ 인 경우 P_{CO}/P_{O_2} 의 변화에 따른 CO 전환율의 변화를 나타내었다. 앞의 결과와 마찬가지로 P_{CO}/P_{O_2} 의 전구간에 걸쳐 “+”과전위의 경우에 CO 전환율이 높게 나타났으며 “-”과전위의 경우에는 개회로 상태에 비하여 낮게 나타났다. P_{CO}/P_{O_2} 의 변화에 따른 영향에 있어서는 “+”, “-” 과전위 모두 $P_{CO}/P_{O_2}=0.5$ 일 때 제거율이 최대이었는데 이것은 P_{CO} 가 작고 P_{O_2} 가 클 때 CO 전환율 및 NEMCA 현상이 CO보다 O_2 에 더 크게 영향을 받기 때문으로 생각된다.

5. 결 론

고체전해질인 YSZ위에 증착된 백금을 전극으로 사용한 고체전해질 전지 반응기에서 백금전극에 과전위를 가하여 CO의 제거반응을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 개회로 상태의 경우 $P_{CO}/P_{O_2}=0.5\sim 2.0$ 에서 P_{CO}/P_{O_2} 의 변화에 따른 CO 전환율을 살펴본 결

과 $P_{CO}/P_{O_2}=0.5$ 일 때 최대 7.1%로 나타났다.

- 2) 과전위를 가한 경우 개회로 상태에 비하여 “+”과전위의 경우에는 전환율의 증가가, “-”과전위의 경우에는 감소가 나타났으며 $P_{CO}/P_{O_2}=0.5$, 과전위 0.9V일 때 개회로 상태와 비교하여 CO 전환율이 최대 2.8배까지 증가하였다.
- 3) 과전위를 가하여 반응속도가 변화할 때 반응속도의 변화는 Faraday법칙과 NEMCA현상이 복합적으로 작용하지만 과전위 0.9V~ $-0.9V$ 에서 전체반응속도의 변화 중 NEMCA현상의 영향이 86~97%를 차지하여 반응속도의 변화는 NEMCA현상의 영향이 지배적임을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) 이진홍, 한국의 화학공업과 기술, 한국화학공학회, p. 505, 1992.
- 2) 김영성, 화학공업과 기술, Vol. 12, No. 4, p. 303, 1994.
- 3) T. Yukio, 資源環境對策, Vol. 31, No. 2, p. 125, 1995.
- 4) C.G. Vayenas, S.I. Bebelis, and C.C. Kyriazis, Chemtech, July, p. 422, 1991.
- 5) C.B. Choudhary, H.S. Maiti, and E.C. Subbarao, in Solid electrolytes and their applications, Ed. E.C. Shubbarao, Plenum Press, New York, 1980.
- 6) C. Wagner, Adv. Catal., Vol. 21, p. 323, 1970.
- 7) A.O. Isenberg, Solid State Ionics, Vol. 3/4, p. 431, 1981.
- 8) T.M. Gur and R.A. Huggins, J. Electrochem. Soc., Vol. 126, p. 1067, 1979.
- 9) T.M. Gur and R.A. Huggins, J. Catal., Vol. 102, p. 443, 1986.
- 10) 신석재, 오인환, 조원일, 홍성안, 강안수, 화학공학의 이론과 응용, Vol. 1, No. 2, p. 1612, 1995.