

팔라듐 전극에서의 전기화학적 수소산화반응

오미혜, 백지흠*, 조병원*, 윤경석*, 민병철, 주재백, 손태원
홍익대학교 화학공학과
* 한국과학기술연구원 화공연구부

Electrochemical Oxidation of Hydrogen at Palladium Electrode

M.H. Oh, C.H. Paik*, B.W. Cho*, K.S. Yun*, B.C. Min, J.B. Ju, T.W. Sohn
Dept. of Chem. Eng., Hong Ik University Seoul 121-791, Korea
* Div. of Chem. Eng., KIST, Seoul 136-791, Korea

요약

PdOx 전극, Pd전극에서의 전기화학적 수소산화반응 특성을 30% KOH용액에서 온도와 수소농도를 변화시키면서 조사하였다. PdOx전극에서는 $-0.8 \sim -0.5V$ (vs. Hg/HgO)에서 전극 표면에 흡착된 수소의 산화반응이 주로 나타났고, Pd전극에서는 전극 표면에 흡착된 수소의 산화반응 뿐만 아니라 $-0.5 \sim 0.0V$ (vs. Hg/HgO)에서 Pd과 수소가 직접 반응하여 형성된 금속수소화물이 산화되는 반응이 나타났다.

두 전극 모두 수소농도의 증가에 따라 전하전달저항은 감소하였고, 교환전류는 증가하였다. PdOx 전극과 Pd전극의 경우 전달계수는 각각 0.78과 0.72로 Pd전극에서의 반응성이 우수하였다. 활성화에너지를 과전압이 증가할때 감소하였으며 PdOx 전극인 경우 23.9~20.3 KJ/mole, Pd전극인 경우 7.2~3.0KJ/mole로 나타났다.

ABSTRACT

Electrochemical oxidation of hydrogen on PdOx and Pd electrodes were investigated in aqueous 30% KOH solution at different temperatures and hydrogen concentrations(partial pressures). Anodic reaction by hydrogen on PdOx electrode was mainly due to the oxidation

of adsorbed hydrogen at $-0.8V \sim -0.5V$ (vs. Hg/HgO). For Pd electrode, the anodic reaction was participated by the adsorbed hydrogen on surface, as well as by the metal hydride formed from direct reaction between Pd and hydrogen at $-0.5V \sim 0.0V$ (vs. Hg/HgO).

With the increase of hydrogen concentration the charge transfer resistance decreased and the exchange current increased. The transfer coefficient of PdOx and Pd electrodes were found to be 0.78 and 0.72 respectively, which shows the superior reactivity of Pd electrode. The activation energies of PdOx and Pd electrodes decreased with the increase of overpotential and were found to be $23.9 \sim 20.3$ kJ/mole and $7.2 \sim 3.0$ kJ/mole, respectively.

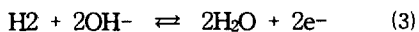
1. 서론

알칼리형 2차전지인 경우 과충전시 전해액의 전기분해로 인하여 수소와 산소가 발생하여 전지의 밀폐화를 어렵게 하고 또한 전해액의 고갈을 야기시켜 수명 및 전지성능을 감소시킨다.

이차전지의 밀폐화에 대한 연구는 1900년대 초에 시작되었으며, 주로 촉매에서 산소와 수소를 재결합 시키거나, 별도의 연소실에서 발화시키는 방법에 대한 연구였다. 이러한 밀폐전지는 발생된 산소가 양극으로부터 음극으로 잘 이동될 수 있도록 최소의 전해액을 사용해야 하는데, 이때 적절한 분리막의 사용이 필요하다¹⁾. 발생된 산소가 음극 활물질(금속 M) 혹은 수소와 화학적으로 반응하는 일반적인 반응식은 다음과 같다^{2,3)}.



수소의 알칼리용액에서의 전기화학적 산화반응식은 다음과 같다.

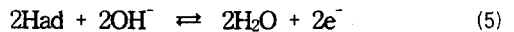


식 (3)과 같은 반응이 잘 일어나기 위해서는 반응이 일어나는 계면에 촉매가 필요하다. 그러나 촉매는 집전기능을 가지지 못하기 때문에 집전 기

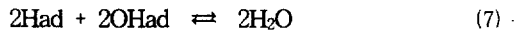
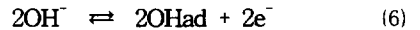
능을 갖는 재료에 촉매를 석출시켜 수소산화 전극으로 사용하고 있다. 또한 기체와의 반응이 일어날 수 있도록 촉매와 전해질의 계면으로 이동시키는 기체 공급 기능이 있어야 한다. 즉, 반응기체·촉매·전해액의 삼상대(Three Phase Zone)가 필요하다⁴⁾.

알칼리 전해액 중에서 수소극 삼상계면에서의 수소산화반응기구는 다음과 같이 나타낼 수 있다⁵⁾.

① Dissociative Adsorption



② Oxidative Reaction



⇒ Overall Reaction



수소산화 전극의 우수한 촉매 활성을 위해서는 비활성 분말과 분말형태의 전기화학적 활성을 가진 성분을 혼합하여 전극을 제조하는 방법과 비활성 기공체에 촉매를 채워서 전극을 제조하는 방법이 있는데 이 방법은 촉매활성 물질의 가격이 비싸다는 점과 매우 소량의 불순물에도 민감하게 촉매독의 영향을 받는다는 단점이 있다⁶⁾.

백금촉매에서의 수소산화반응은 많은 연구가

이루어졌으나⁷⁻⁹⁾, 팔라듐인 경우는 그렇지 못하였다. 백금이나 팔라듐인 경우 두 가지 모두 표면 산화상태나 반응물질의 농도에 따라 반응 활성도가 달라지게 된다. 일반적으로 알려진 반응기구를 보면 약하게 흡착된 수소와 산화표면의 상호결합, 금속표면에서 수소와 산소의 흡착에 의한 OH⁻ 형성이 반응속도 결정단계라는 것이다. 산화된 백금표면은 환원된 상태의 백금표면보다 반응성이 높으나, 팔라듐(111-single crystal)인 경우는 산화된 표면상태가 오히려 반응성이 떨어진다고 알려져 있다¹⁰⁻¹⁴⁾. 그러나 팔라듐인 경우 반응기구 및 반응특성에 대한 연구가 미비하므로 본 연구에서는 Pd전극, PdOx전극에서의 전기화학적 수소산화반응 특성 및 반응기구를 조사하였다.

2. 실험

2.1 전해조

실험에 이용된 전해조의 구성은 Fig. 1과 같다. 전해조는 알칼리용액에 안정한 MP 나일론 재질의

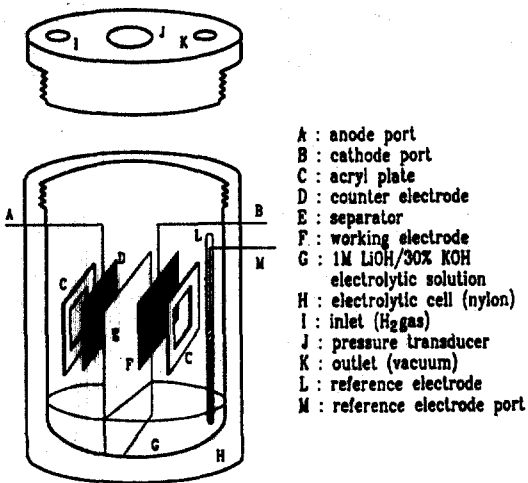


Fig. 1 Diagram of three electrode cell.

원통형 (높이 : 5.5cm, 내부직경 : 5.5cm) 압력용기를 사용하였다. 분리막으로는 니켈-카드뮴전지에서 많이 사용하는 polyamide를 사용하였으며, 전해액은 모세관 작용으로 분리막과 전극에 함침되도록 하였다. 또한 기체의 이동이 자유롭도록 구멍을 낸 아크릴 판을 사용하여 전극을 고정시켰다.

일전극은 Ni Fiber, Foamed Ni 등의 집전체에 대기상태에서 오랜 동안 방치하여 표면이 산화된 산화 팔라듐을 페이스트 상으로 하여 충전한 후 압연하여 제조한 PdOx 페이스트식 전극과, 충전한 것을 수소분위기 하에서 소결한 Pd 소결식 전

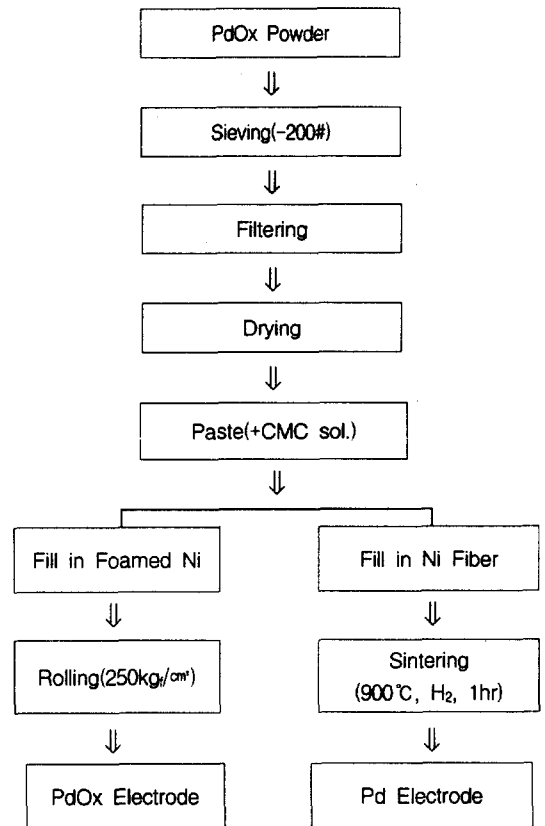


Fig. 2 Fabrication steps of PdOx and Pd electrodes.

극을 사용하였는데 그 자세한 제조공정은 Fig. 2에 나타내었다.

대전극으로는 공침 수산화니켈에 Co를 6% 첨가하여 Foamed Ni에 페이스트 상으로 충전한 후 건조·압연 방식으로 성형하고, 알칼리용액에 침적 후 방치하여 활성화 시킨 니켈전극을 사용하였다¹⁵⁾. 기준전극으로는 산화수은(Hg/HgO) 전극을 사용하였으며 본문에 표기한 전위는 특별한 언급이 없는 한 이 기준전극을 기준으로 하여 나타낸 것이다. 전해액으로는 30% KH + 1M LiOH용액을 제조하여 사용하였으며, 10ml를 전해조내 바닥에 주입하여 전해액이 분리막을 통해 전극계면으로 함침되도록 하였다.

2.2 전기화학적 특성조사

전기화학적 특성조사는 PAR 173 Potentiostat/Galvanostat, YEW 3036 Recorder를 이용하여 순환전위법과 정전류법에 의한 전류-전위 분극곡선을 얻었다. 전해조 내의 압력측정은 Pressure Transducer를 사용하였다.

우선 수소 기체가 존재하지 않을 때의 분위기를 얻기 위하여 질소 기체를 주입하고 진공을 거는 과정을 3회 반복하여 수소가 없는 상태를 만든 후, 수소 기체를 주입하여 수소분압에 따른 실험을 수행하였으며, 이와함께 온도 변화에 따른 반응성도 알아보았다.

순환전위측정 실험은 전위 주사속도를 2mV/sec, 5mV/sec로 하고, 적절한 전위 범위를 설정하여 전극의 산화를 막았으며, 전극반응에서 발생하는 수소 기체의 양을 적게하여 압력변화없이 초기에 주입한 수소 기체에 대한 전극 반응특성을 관찰하였다. 정전류법으로 전위 변화를 측정하여 평형전위, 교환전류 등을 얻어 전기화학적 반응특성 및 활성화 에너지를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 순환전위법에 의한 전극특성

본 연구에 사용된 PdOx와 소결된 Pd 분말을 SEM으로 표면상태를 관찰한 결과 Fig. 3과 같이 나타났다. PdOx 분말은 입자가 크고 거칠며, 소결된 Pd 분말은 표면이 매끈하며 입자의 구성에 있어서 소결상태가 잘 나타났다. 제조된 PdOx 페이스트식 전극에서의 수소산화반응을 알아보기 위해 수소 기체 분위기에서 순환전위법으로 수소분압변화에 따라 실험 한 결과 Fig.4와 같이 나타났는데 이는 백금전극에서의 분극곡선과 거의 유사한 것이다¹¹⁾. 전극에서의 수소산화반응은 I 구역에서 촉착에 의한 수소원자 혹은 수소기체의 산화반응이

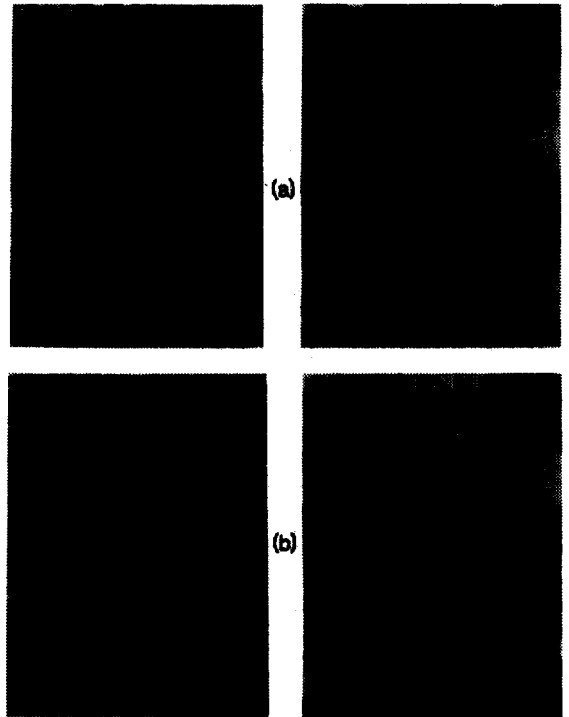


Fig. 3 SEM photographs of (a) PdOx powder and (b) sintered Pd(H₂ atm., 700°C, 1hr).

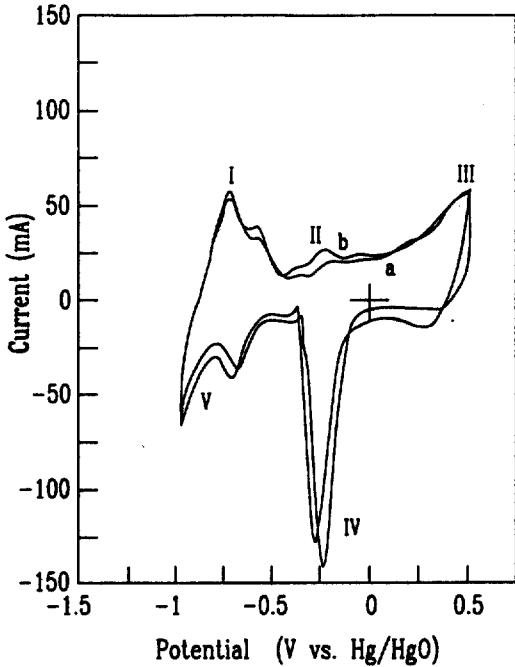


Fig. 4 Cyclic voltammograms of H₂ on PdOx electrode in 30% KOH solution(PH₂ : (a) 1kgf/cm², and (b) 4 kgf/cm², 20°C, 2mV/sec).

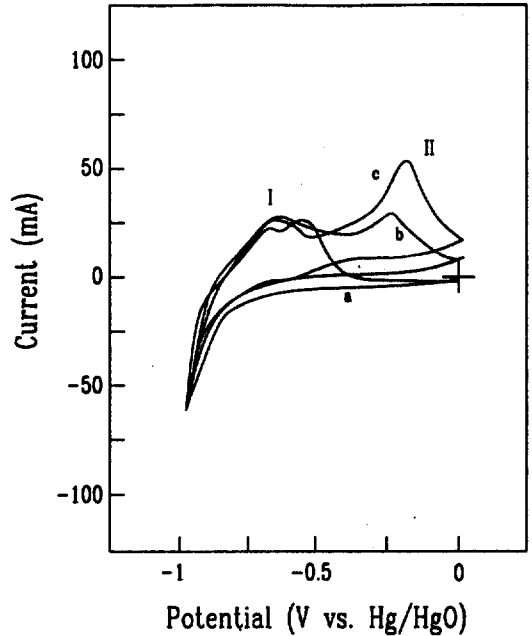
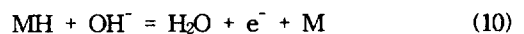
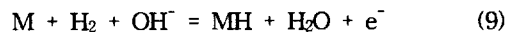


Fig. 5 Cyclic voltammograms of H₂ on sintered Pd electrode in 30% KOH solution(PH₂ : (a) 0kgf/cm², (b) 2kgf/cm², and (c) 5kgf/cm² 20°C, 5mV/sec).

일어났고, II구역에서 수소가 금속수산화물을 형성한 후 산화되는 반응이 매우 미약하게 일어났는데 이에 대한 자세한 설명은 다음에 논하겠다. III구역에서는 전극 표면에서의 OH⁻ 흡착반응과 산화피막형성 반응이 일어났다. 환원반응은 IV구역에서 산화피막의 환원반응과 V구역에서 수소원자의 재흡착 및 수소기체 발생반응이 일어났다.

Pd전극에서의 수소산화반응 특성을 PdOx전극에서의 특성과 비교하기 위해 환원 분위기에서 소결하여 제조한 Pd전극에 대하여 분극특성을 구한 결과 Fig. 5와 같이 나타났다. 여기서 전위구간을 -1.0~0V로 하여 실험을 행하였는데, 이는 Pd전극의 산화를 방지하기 위함이다. PdOx전극에서와는

달리 -0.5~0V의 전위에서 산화전류가 크게 나타났다. 또한, 용기 내의 수소농도가 높아짐에 따라 II구역의 수소산화 반응전류가 확연히 증가하였다. 이 부근에서의 반응은 PdOx전극에서와는 다른 결과를 나타내는 것으로 반응속도가 매우 큰 것으로 보아 이미 많이 알려진 Pd과 수소가 금속수산화물을 형성하는 반응과 관련이 있는 것으로 생각되며, 이를 근거로 근래에 발표된 수소발생 반응기구[16]의 역반응을 가지고 다음과 같은 수소산화반응기구를 제시할 수 있다.



반응식 (9)에서 (10)으로 일어나는 수소산화반응은 기-액-고체 삼상계면에서의 수소산화 반응기구로 사료되며, PdOx 전극이나 Pd전극의 -0.8 ~ -0.5V 전위부근에서 일어나는 반응에 해당하는 것으로 설명할 수 있다. 또 반응식 (8)에서 (10)으로 일어나는 수소산화반응은 수소기체가 금속전극과 반응하여 금속수소화물이 된 후에 수소가 산화되는 반응으로 수소와 금속사이의 반응이 일어나야만 수소산화반응이 진행된다. 따라서 Pd 전극은 수소와의 반응에서 금속수소화물로 잘 이루어지기 때문에 -0.5~0V 범위에서 산화반응 전류가 크게 나타났다. 이에 반하여 PdOx 전극은 금속수소화물의 반응이 잘 이루어지지 못하기 때문에 -0.5~0V 범위에서 산화반응 전류가 매우 적게 나타난 것으로 보인다. 이러한 결과로부터 I구역에서는 과잉의 OH와 흡착된 수소기체의 반응으로 수소농도에 의존하지 않고, II구역에서는 수소가 금속수소화물을 형성한 후 산화반응을 일으키므로 수소농도 증가에 따라 산화반응 전류가 증가되었다.

3.2 정전류법에 의한 전극특성

금속 촉매 전극을 실제로 수소산화반응에 이용할 때 전류에 따른 전위 변화를 조사하기 위하여 PdOx전극에 대하여 정전류법으로 실험한 결과 Fig. 6과 같이 나타났다. 수소분압 변화에 따른 전류-전위 분극곡선에서 전류에 대하여 전위가 지수함수적으로 증가되었고, 임의의 전위에서 수소압력이 증가함에 따라 전류 역시 증가하였다. 또한 PdOx전극에서 온도 변화에 따른 전류-전위 분극곡선은 Fig. 7과 같이 나타났는데 일정 수소분압(2kgf/cm²)에서 온도가 증가할수록 임의의 전위에서 전류가 약간 증가하여 온도효과가 다소 미약하였다. Pd전극인 경우 수소농도와 온도변화에 따른 전류-전위 분극곡선 변화를 각각 Fig. 8과 Fig. 9

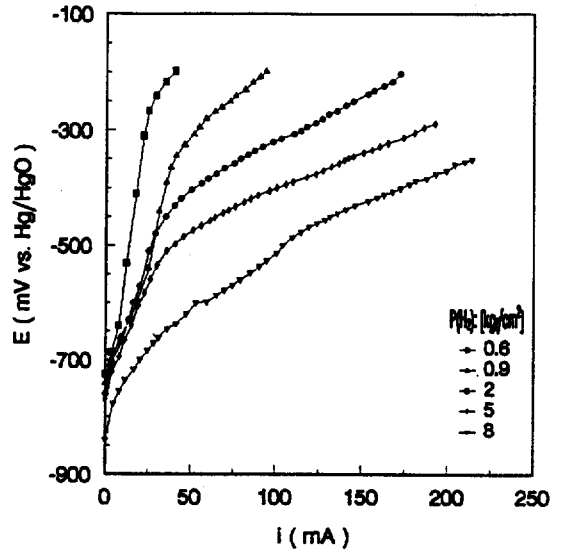


Fig. 6 Effect of hydrogen concentration on the I-E characteristics of PdOx electrode (Temperature at 20 °C).

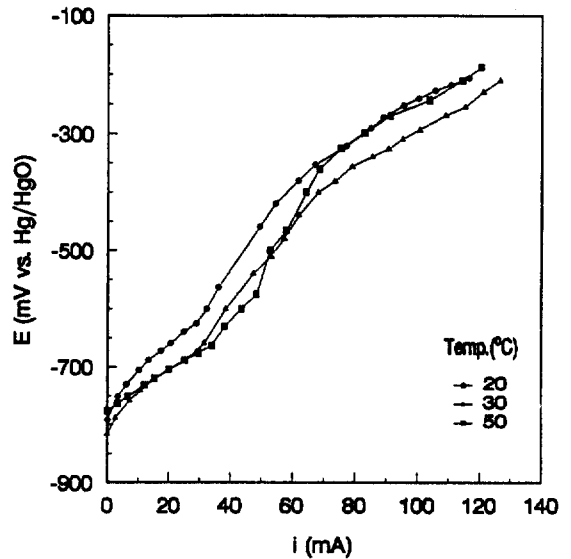


Fig. 7 Effect of temperature on the I-E characteristics of PdOx electrode (P_{H_2} : 2kgf/cm²).

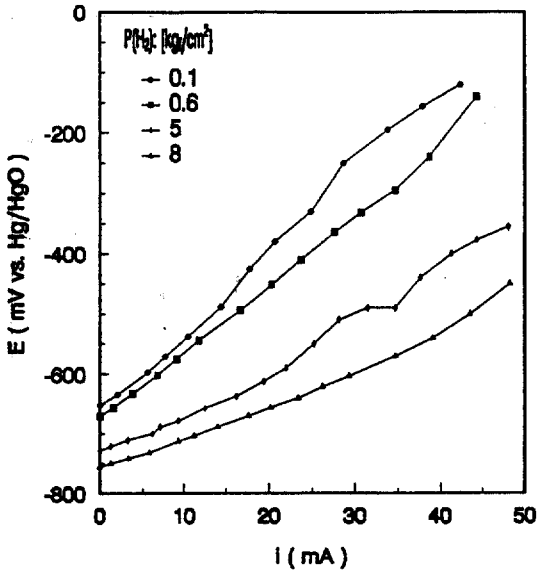


Fig. 8 Effect of hydrogen concentration on the I-E characteristics of Pd electrode (Temperature at 20°C).

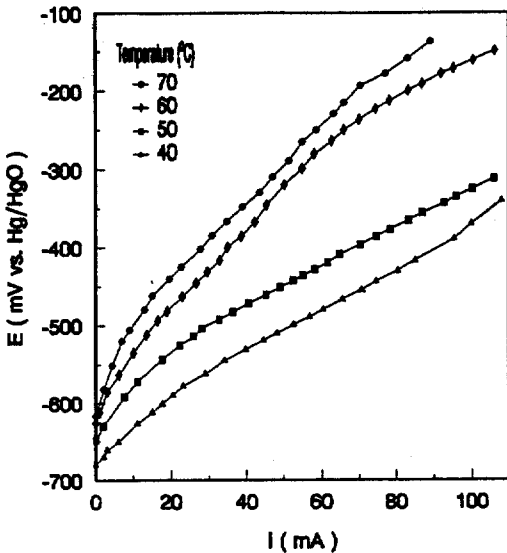


Fig. 9 Effect of temperature on the I-E characteristics of Pd electrode(P_{H_2} : 2kgf/cm²).

에 나타내었는데, 전체적으로 수소농도효과와 온도효과가 PdOx전극에서와 유사한 결과를 나타내었다.

PdOx전극은 낮은 수소분압인 경우보다 높은 수소분압에서 반응성이 좋았고, Pd전극은 전범위의 수소분압하에서 반응성이 우수하게 나타났다. 온도변화에 따른 결과 역시 Pd전극에서의 반응성이 우수하게 나타났고 또한 온도효과가 뚜렷이 나타났다. 이에 대한 정량적인 해석은 다음절에서 행하였다.

3.3 반응특성

본 실험의 수소산화반응은 강알칼리성 수용액에서 일어나기 때문에 [OH⁻]와 [H₂O]의 활성도는 1로 가정할 수 있으며, 따라서 교환전류(i_0)는 아래와 같이 나타낼 수 있다¹⁷⁾.

$$i_0 = nFAk^0 C_{H_2}^{(1-\alpha)} \quad (11)$$

또한 전하전달저항(R_{ct})은 다음과 같다.

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFi_0} \quad (12)$$

따라서 평형전위 근처의 아주 낮은 과전압 범위에서 전하전달저항을 구하고 이로부터 교환전류를 구한 결과 각각 Table 1과 Table 2와 같이 나타났다. 수소농도가 증가할수록 전하전달저항이 감소하였는데, 이는 수소농도가 증가할수록 식(11)과 같이 교환전류가 증가하기 때문이다. PdOx 전극인 경우 전하전달저항은 7.2~19.7Ω, 교환전류는 1.3~3.5 mA 이었고, Pd전극인 경우 전하전달저항은 4.7~12.5Ω, 교환전류는 2.0~5.4mA로 Pd전극이 수소산화반응에 더 효과적이었다.

수소산화반응의 전달계수를 구하기 위하여 식(11)의 양변에 log를 취하면 다음과 같다.

Table 1. Charge transfer resistance(Ω) of H_2 anodic oxidation at PdOx and Pd electrodes (20°C).

Electrode	H_2 conc. (mol/cm ³)						
	4.08×10^{-6}	1.22×10^{-5}	2.45×10^{-5}	3.67×10^{-5}	8.15×10^{-5}	2.04×10^{-4}	3.26×10^{-4}
PdOx	16.7	19.7	11.2	9.0	9.3	8.9	7.2
Pd	11.0	12.5	10.0	9.7	12.2	5.6	4.7

Table 2. Exchange current(mA) of H_2 anodic oxidation at PdOx and Pd electrodes (20°C).

Electrode	H_2 conc. (mol/cm ³)						
	4.08×10^{-6}	1.22×10^{-5}	2.45×10^{-5}	3.67×10^{-5}	8.15×10^{-5}	2.04×10^{-4}	3.26×10^{-4}
PdOx	1.5	1.3	2.3	2.8	2.7	2.8	3.5
Pd	2.3	2.0	2.5	2.6	2.1	4.5	5.4

$$\log i_o = (1 - \alpha) \log C_{H_2} + \log nFAk^o \quad (13)$$

상기식을 이용하여 $\log i_o$ vs. $\log C_{H_2}$ 의 관계를 나타낸 결과 Fig. 10과 같이 나타났다. 이 그림의 직선 기울기로부터 전달계수(α)를 구한 결과 PdOx, Pd인 경우 각각 0.78과 0.72로 나타났다. 전달계수는 활성화에너지 장벽에 대한 대칭인자(Symmetric factor)로서 그값에 따라 산화, 환원반응의 정도를 결정할 수 있는데, α 가 0.5보다 커질수록 수소산화 반응이 어렵게 된다. 따라서 Pd인 경우 PdOx보다 반응성이 우수하므로 α 값이 작게 나타난 것이다. 수소산화반응에 대한 활성화에너지를 구하기 위하여 $\log i$ vs. $1/T$ 를 나타낸 결과 Fig. 11과 같이 나타났다. 이 그림의 직선기울

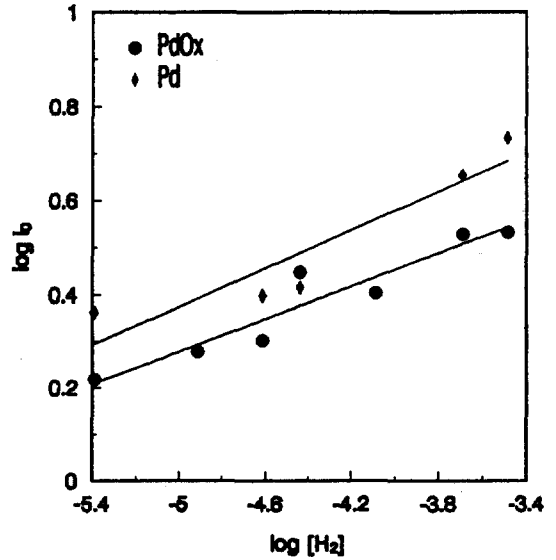


Fig. 10 Plots of ($\log i$) vs. ($\log[H_2]$) for PdOx and Pd electrodes at room temperature.

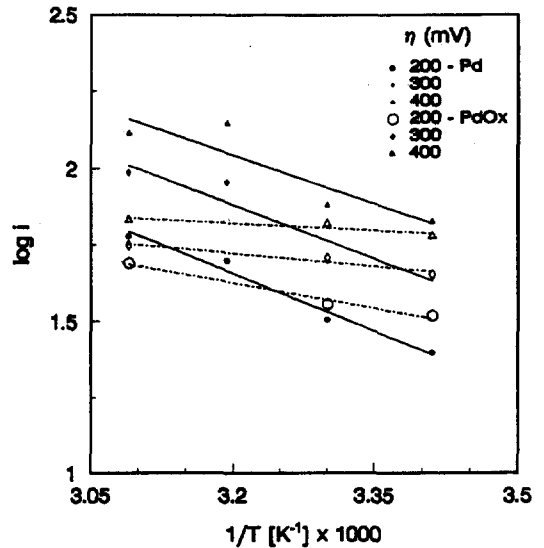


Fig. 11 Plots of ($\log i$) vs. ($1/T$) for PdOx and Pd electrodes at 200mV, 300mV and 400 mV overpotentials.

Table 3. Activation energy of H₂ anodic oxidation at PdOx and Pd electrodes

($P_{H_2} = 2\text{kgf/cm}^2$).

Electrode	Overpotential (mV vs. Hg/HgO)	200	300	400
	PdOx		23.9	22.5
Pd		7.2	5.4	3.0

기로 부터 활성화에너지를 구한결과 Table 3과 같이 나타났다. 과전압이 증가할수록 활성화에너지가 감소하였는데 이는 과전압이 증가할수록 반응속도가 빨라지는 것을 나타낸다. Pd전극인 경우 PdOx전극보다 활성화에너지가 훨씬 작았는데 이로부터 수소산화반응에는 Pd전극이 PdOx전극보다 우수한 것을 알 수 있다.

4. 결론

수소분위기의 알칼리수용액에서 PdOx전극에서의 전기화학적 산화반응은 0V이상의 양의 전위에서 Pd의 산화막 형성반응과 -0.8~0.5V에서 전극 표면에 흡착된 수소의 산화반응으로 이루어졌다. Pd전극에서의 반응은 PdOx전극에서와 같은 전극 표면에 흡착된 수소의 산화반응 뿐만 아니라 -0.5~0.0V에서 Pd과 수소가 직접 반응하여 금속수소화물을 형성한 후 이것이 산화되는 반응이 일어났다. 이 반응은 수소분압과 온도가 상승함에 따라 산화전류가 크게 증가하였다.

PdOx, Pd 전극 모두 수소농도 증가에 따라 전류전달저항은 감소하였고, 교환전류는 증가하였다. 수소농도와 교환전류와의 관계에서 구한 전달계수는 PdOx전극이 0.78, Pd전극이 0.72로 Pd전극에서

의 반응성이 우수하였다. 과전압이 증가함에 따라 활성화에너지는 감소하였으며, PdOx전극인 경우 23.9~20.3KJ/mole, Pd전극인 경우 7.2~3.0KJ/mole로 나타났다.

참고문헌

1. K. Kinoshita, "Electrochemical Oxygen Technology", John Willey & Sons, Inc., New York, 1992.
2. 岩倉千秋 外, 科學と工業, 65, 305, 346, 1991.
3. 栗山信宏 外, 第 34回 電池討論會, 廣島, 229, 1993.
4. M. C. Kimble and R. E. White, J. Electrochem. Soc., 138, 3370, 1991.
5. 吉澤四郎, "電池", 講談社(株), 168, 1982.
6. A. R. Despic and D. M. Drazic, J. Electrochem. Soc., 111, 1109, 1964.
7. F. Leder and J. B. Butt, AIChE J., 12, 718, 1966.
8. P. N. Ross, Jr, J. Electrochem. Soc., 126, 67, 1979.
9. F. G. Will, J. Electrochem. Soc., 110, 145, 152, 1963.
10. A. W. Aldag and L. D. Schmidt, J. Catalysis, 22, 260, 1971.
11. D. D. Macdonald, "Transition Techniques in Electrochemistry", Plenum Press, New York, 23, 1977.
12. F. V. Hanson and M. Bouart, J. Catalysis, 53, 56, 1978.
13. C. Nyberg and C. G. Tengstal, J. Chem. Phys., 80, 3463, 1984.
14. M. G. Jones and T. G. Nevell, J. Catalysis, 122, 219, 1990.

15. 한국과학기술연구원, "대형 고성능 니켈-수소 전지 제조기술 개발" 보고서, 54, 1994.
16. D. Staschewski, Int. J. Hydrogen Energy, 11, 279, 1986.
17. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods", John Willey & Sons, Inc., New York, 249, 1980.