

바나듐산화물 전극상에서 1-부텐의 산화반응 연구

박 승 두[†] · 이 학 영* · 홍 석 인**

SK케미칼 중앙연구소, *안성산업대학교 화학공학과, **고려대학교 화학공학과
(1997년 12월 30일 접수, 1998년 5월 23일 채택)

A Study on 1-Butene Oxidation over Vanadium Oxide Electrode

Seungdo Park[†], Hag-Young Lee*, and Suk-In Hong**

Corporate R & D Center, SK Chemicals, 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 December 30, 1997; accepted May 23, 1998)

요 약: 본 연구에서는 고체전해질셀 내에서 작업전극으로 사용된 V_2O_5 의 전기화학적 특성을 알아보기 위해 YSZ를 고체전해질로 사용하여 전기화학셀 (1-Butene+O₂, V_2O_5 | YSZ | Ag, O₂)을 구성하였다. 상대전극인 Ag는 소성에 따라 sintering이 일어나고 3 μ m 이상의 기공을 갖는 구조를 얻었다. 작업전극은 소성조건에 따라 부분산화반응에 영향을 주는 (010)면이 발생되었다. V_2O_5 의 1-부텐에 대한 주요생성물은 부타디엔이었고 SEP (solid electrolyte potentiometry) 기술을 이용하여 작업전극상에 흡착된 화학종의 화학포텐셜을 측정하였다. 가스조성에 따른 개로전위 (OCV; open circuit voltage)를 측정하여 표면 산소종에 혼합전위의 발생을 확인하였다.

Abstract: The electrochemical characteristics of V_2O_5 as working electrode were studied in the cell (1-butene+O₂, V_2O_5 | YSZ | Ag, O₂) with a YSZ solid electrolyte. The sintering of Ag as a counter electrode was occurred after calcination, and the structure which has the pores of over 3 μ m was achieved. In particular, the peak of (010) plane of the working electrode on the XRD spectrum which is responsible for selective oxidation appeared after calcination. The major product of 1-butene oxidation over V_2O_5 was butadiene. The technique of SEP (solid electrolyte potentiometry) was used to monitor the chemical potential of chemical species adsorbed on the working electrode. Over a wide range of gas compositions of 1-butene and oxygen, open circuit voltage (OCV) exhibited the mixed potential of surface oxygen activity.

Key words: 1-Butene Oxidation, Vanadium Oxide Electrode, Solid Electrolyte Potentiometry, Open Circuit Voltage

1. 서 론

산화이트륨에 의해서 안정화된 산화지르코늄 (YSZ)은 고체전해질을 이용한 연료전지에서 이온전도체의 역할을 하는데 온도에 따라 전도도가 변하고, 전도가 일어나는 메커니즘은 선택적으로 이동하는 산소이온에 의한 것이라고 알려져 왔다. 산화지르코늄은 이러한 성질을 가지고 있기 때문에 고온로의 내부, 배기가스 정화용 센서 등 산소농도의 측정에 주로 사용되어 왔다[1]. 또한 고체전해질셀의 촉매적 현상을 응용하여 다공성 금속 작업전극의 전위차를 측정하였다. 이러한 기술을 고체전해질 전위차법 (SEP)이라 부르고 다공성 금속 작업전극상의 산소 활동도 (oxygen activity)를 측정하는데 사용되었다[2,3]. SEP은 초진공상태가 아닌 상태에서도 작업전극 표면에 흡착된 화학종에 대한 정보를 작업현장에서 직접 측정할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 이것은 특히 진동화학반응을 연구하는데 적합한 것으로 알려져 있다[4,5].

SEP 측정에서 최우선 전제조건은 작업전극이 측정하고자 하는 가스에 대해 적당한 활성 (activity)을 갖고 있어야 한다는 것이다. 지금까지 SEP에 적용된 작업전극으로는 대부분이 귀금속을 사용하

였으며 금속산화물을 작업전극으로 사용한 예는 몇 가지가 제한적으로 실험되어 있을 뿐이다. Okamoto 등[6,7]은 YSZ상에 Pt를 이용한 전기화학적 셀을 구성하여 CO 산화에 대하여 연구하였다. 측정된 기전력은 Nernst식으로부터 계산된 값보다 크다는 것을 발견하였고, 이러한 차이는 Fleming[8]에 의하여 산소이온 전달반응 뿐 아니라 CO에 의한 산화반응이 작업전극상에서 동시에 일어나 혼합전위 (mixed potential)가 발생하기 때문이라고 설명되었다. 또한 Seimanides 등[9]은 연속흐름 교반탱크 반응기 (CSTR) 안에서 YSZ상에 다결정 Ag막을 형성시켜 셀을 구성하고 메탄의 산화를 실시하여 작업전극에 흡착된 산소의 화학포텐셜을 SEP 방법으로 측정하였다.

한편 부텐에 대해 활성을 갖는 촉매로써 여러 산화물들이 있는데 그중 V_2O_5 은 박막으로 코팅할 수 있는 물성을 지니고 있어 전극으로 사용 가능하다는 것이 밝혀졌다[10]. V_2O_5 은 지금까지 전기적 성질, 특히 V_2O_5 막의 반도체로서의 특성을 밝히는데 집중되어 있다[11]. V_2O_5 을 박막화하는 기술로는 진공증착, RF 스퍼터링[12], 화학증착[13], 졸-겔법[14], 초급냉법[15] 등이 있다. 이 중 초급냉법에 의한 코팅막의 제조법이 비교적 간단하고 지지체에 코팅하기 쉽고 바나듐계 유리촉매에서 얻어진 결과를 이용할 수 있기 때문에 효과적인 코팅방법으로 선택하였다.

본 연구에서 YSZ를 이온전도성 분리막 또는 촉매 지지체로 사용

[†] 주 저자 (e-mail: sdpark@skchemicals.com)

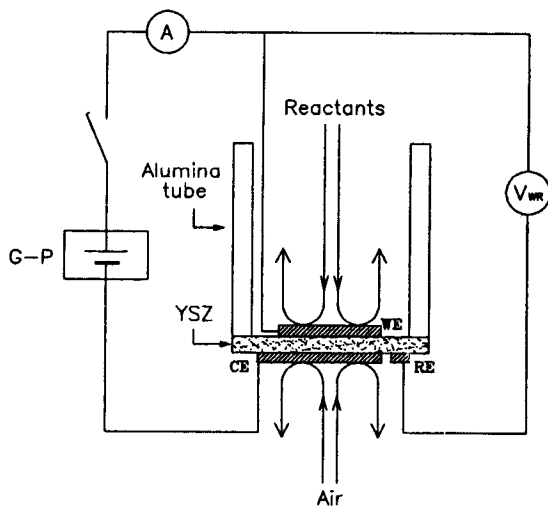


Figure 1. Configuration of the reaction cell; working (WE), counter (CE), reference (RE) electrode; G-P, galvanostat-potentiostat.

하고 초급냉법으로 만든 V_2O_5 를 작업전극으로 사용하여 전기화학셀을 구성하였다. 제조된 V_2O_5 작업전극의 표면상태와 전기화학적 특성조사를 실시하고 산소 및 부텐의 조성에 따른 개로전위 변화 및 반응특성을 살펴보았다.

2. 실험

본 실험에 사용된 고체전해질은 8 mol % 산화이트륨을 함유하고 있는 지르코니아 분체 (TZ-8YS, Tosoh Co.)로부터 CIP (cold isostatic pressing) 방법을 통해 소결하여 만들었다. 상대전극과 기준전극으로는 Ag 페이스트 (슬랑화성 D-500)를 200 mesh의 망사를 이용하여 체 인쇄 (screen printing) 방법으로 박막형태를 만들었다. 120 °C에서 건조시킨 후 공기분위기에서 600 °C까지 2 °C/min으로 승온하고 2시간 동안 열처리하여 남아있는 유기불순물을 제거하였다.

작업전극으로 사용한 V_2O_5 졸을 만들기 위해 순수한 V_2O_5 (Junsei Chemical Co.) 3 g을 도가니에 넣고 온도를 900 °C까지 서서히 올렸다. 이 온도에서 5분간 유지하면서 V_2O_5 을 완전히 용융시킨 후 증류수 100 mL가 담긴 용기에 갑자기 부어 용해시켰다. 바나듐 용액이 완전히 녹을때까지 저어준 후 용액 내부에 남아있는 입자를 거름종이로 여과시켜 원하는 V_2O_5 졸을 만들었다. 일정량을 고체전해질 위에 떨어뜨린 후 120 °C에서 5시간 방치하여 박막형태를 만들었다. 그 후 320 °C에서 1시간 동안 1차 소성하고, 420 °C에서 1시간 동안 2차 소성하였다.

전극의 표면적은 상대전극이 2.74 cm^2 이고 기준전극이 0.09 cm^2 이었다. 상대전극의 안정성을 높이기 위하여 작업전극 (1.33 cm^2)에 비해 2배 이상 크게 만들었으며 기준전극은 내부저항을 없애기 위해 작게 만들었다. 전극과 외부회로를 연결하기 위하여 Ag lead 선 ($\phi = 0.015$ cm)을 사용하였고 Ag 페이스트로 접착시켰다. 위에서 만든 YSZ disc 셀의 모양을 다음의 Figure 1에 나타내었다.

위와 같이 제작된 반응셀의 전기화학적 성질과 반응특성을 보기 위하여 반응기를 다음과 같이 만들었다. 알루미늄 나뉼의 한쪽 끝을 만들어진 반응셀의 작업전극이 안으로 오게 하여 내열합금 (cermet)을 이용해 밀봉하였다. 반응전후의 기체의 입출구를 조절하여 연속흐름 교반탱크 반응기 성능에 가깝게 하였다. 반응전 기체

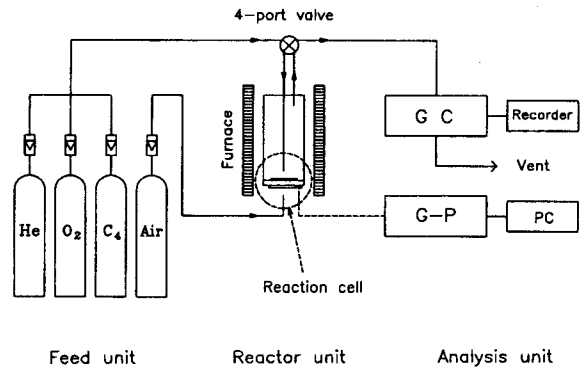


Figure 2. Schematic diagram of the reaction system.

는 충분히 예열하여 반응기 내로 들어오게 하고, 반응후 출구에서 나오는 기체는 반응되는 면적 (1.33 cm^2)에 비해 반응기의 부피 (107.9 cm^3)가 매우 크므로 반응기내의 균일한 조성으로부터 나오는 것으로 생각할 수 있다. 작업전극쪽의 내부에는 헬륨, 산소, 부텐 등의 화합물을 조성을 바꿔 가며 작업전극에 직각이 되도록 공급하고 상대전극에는 일정조성의 공기를 공급하였다. 이 때 헬륨은 90~100 mL/min, 산소는 5~10 mL/min, 부텐은 1~3 mL/min 범위에서 조절하였다. 직접적으로 반응물의 흐름을 작업전극 표면과 부딪히게 하여 외부 물질전달 저항을 없앨 수 있다. 반응기 내부의 온도는 열전대를 전극에 가깝게 위치시켜 전기로에 연결되어 있는 온도조절기에 의해 조절하였고, 4-port 밸브를 이용하여 가스가 반응기에서 외부로 누출 여부를 기포유량계로 확인하고 난 후 온라인 기체크로마토그래피 (Packard, model 437)로 반응 전후의 가스를 분석하였다. 또한 생성물인 CO와 CO₂ 생성에 대한 확인은 반응후 나오는 기체를 기밀주사기로 0.5 mL 분취하여 기체크로마토그래피 (Shimadzu GC-8A)로 확인하였다. 반응기로 주입된 1-부텐에 대하여 단위시간당 반응된 양을 GC로 분석하여 반응속도 ($r_{1-butene}$)로 나타내었다. 한편 부타디엔에 대한 선택도는 다음식에 의해서 계산하였다.

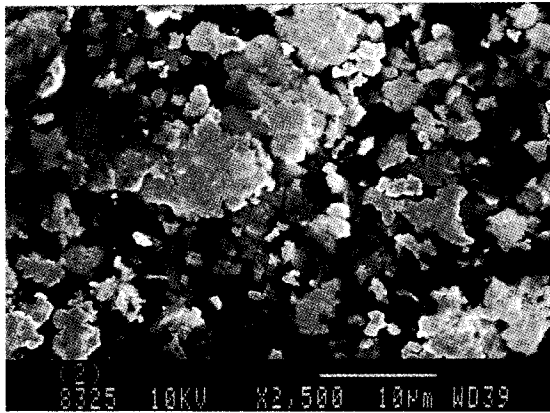
$$\text{선택도 (Selectivity, \%)} = \frac{\text{생성물의 몰수}}{\text{반응한 반응물의 몰수}} \times 100 \quad (1)$$

또한 전기화학실험을 위하여 정전류 일정전위기 (JSE Co.)로 일정전류 및 전압을 공급하였고, 디지털 멀티미터 (Fluke 8050A)를 사용하여 발생전위 및 전류를 측정하였다. 분극실험이나 조성에 따른 SEP 측정은 안정된 전위를 보인 후 측정하였다. 전체적인 반응시스템의 구성은 Figure 2에 나타내었다.

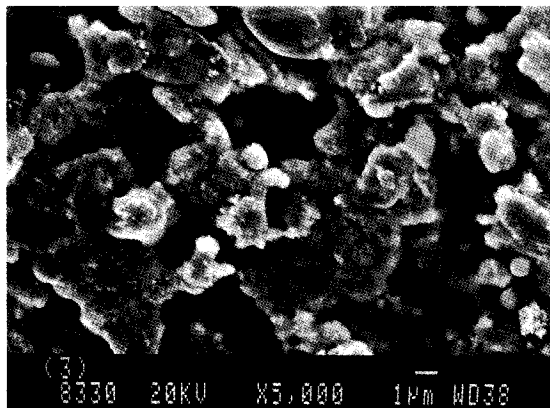
3. 결과 및 고찰

3.1. Ag 전극의 물성

체 인쇄법으로 만든 Ag 전극의 물성을 측정하기 위하여 XRD 및 SEM으로 분석하였다. Figure 3에 YSZ위에 Ag를 체 인쇄법으로 코팅한 후 600 °C로 소결하기 전후의 상태를 나타내었다. 소결 전에는 Ag가 여러 크기로 잘게 부서져 위에 눌러 있는 모습을 보이거나 소결 후에는 잘게 부서진 조각들이 서로 결합하고 큰 덩어리로 소결되어 있는 모습을 보여준다. 특히 소결 후 표면이 3 μm 이상의 큰 기공들로 이루어져 있으므로 전극표면에 산소기체의 확산저항이 크지 않을 것으로 예상할 수 있다. Figure 4(a)는 Ag | YSZ를 XRD로 분석한 것인데 전형적인 Ag와 YSZ 피크를 나타내고 있다.



(a)



(b)

Figure 3. Scanning electron micrographs of the surface of Ag electrode before (a) and after (b) calcination at 600 °C.

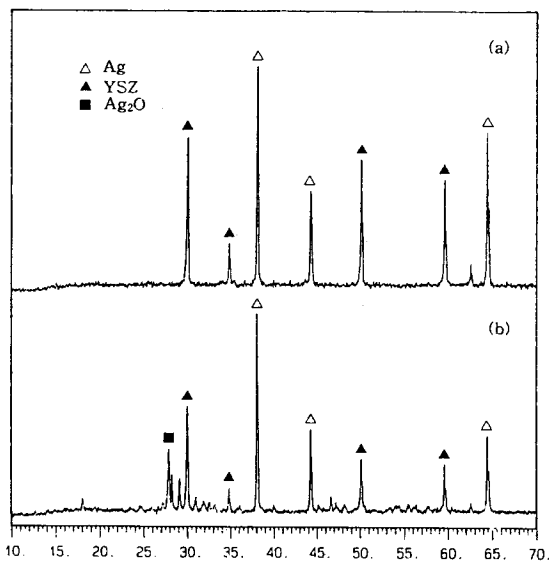


Figure 4. X-ray diffraction patterns of Ag/YSZ before (a) and after (b) anodic polarization.

Ag전극의 안정성을 살펴보기 위해 만들어진 셀을 0에서 +400 mV 까지 산화전류를 흘려준 후 Ag | YSZ의 피크를 살펴보았다. 순수

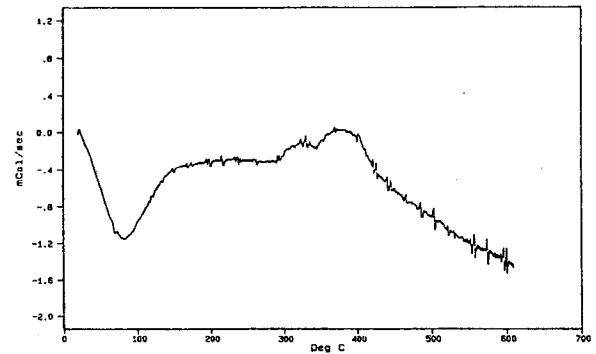


Figure 5. DSC curve of V₂O₅; air, heating rate = 20 °C/min.

한 Ag | YSZ셀의 분극후의 XRD를 통하여 Ag₂O의 존재를 확인할 수 있었고 이를 Figure 4(b)에 나타내었다. 이는 산화전위를 가했을 때 산소이온의 전달반응 뿐 아니라 전극표면 자체도 산화될 수 있음을 보여주고 Ag는 다음과 같은 화합물로 될 수 있다.



이러한 반응을 통하여 Ag전극은 산화에 의해 전극표면의 다공성 및 형태가 변할 수 있음을 알려준다. 그러나 일단 변형된 구조는 그 상태로 안정되어 있음을 몇 주간의 운전 후에 측정하여 확인하였다.

3.2. V₂O₅ 작업전극의 물성

무정형의 V₂O₅막을 가열하면 결정화가 시작되면서 내부에너지 감소에 따른 열이 발생되어 결정화 온도를 측정할 수 있다. Figure 5에 보인 것처럼 DSC 분석으로 320 °C와 400 °C 전후에서 발열피크를 볼 수 있으므로 320 °C와 400 °C에서 V₂O₅가 전자적 상태의 변화 및 가역적인 상변화가 일어나고 있다는 것을 알려준다. 또한 이러한 사실은 V₂O₅막의 열처리 온도를 400 °C 이상에서 이루어져야 함을 보여준다.

이러한 현상을 살펴보기 위해 예비적인 특성조사가 실시되었다 [17]. V₂O₅의 TG (thermogravimetry) 변화측정에서 무게감소가 상온에서 400 °C까지 완만하게 일어난다. 특히 350 °C 부근에서 급격히 감소하는 경향을 확인할 수 있었다. 이러한 무게감소는 V₂O₅ 내 함유된 수분감소와 함께 결정화가 일어나면서 격자산소가 떨어져 나가는 현상으로 해석할 수 있으며, 이는 FT-IR 분석결과 V⁵⁺=O에서 산소가 떨어지면서 V⁴⁺-O-V⁴⁺으로 변하는 것으로부터 뒷받침될 수 있다. 또한 V₂O₅졸을 가열하면 결정화가 시작되면서 내부에너지의 감소에 따른 열이 발생되어 결정화 온도를 측정할 수 있다.

V₂O₅졸을 YSZ상에 코팅하고 소성 전후의 표면형태를 SEM으로 확인하여 Figure 6에 나타내었다. 소성전 표면은 주름진 형태의 비다공성 V₂O₅으로 YSZ표면을 완전히 덮여있다. 420 °C에서 소성한 후 V₂O₅ 표면은 주름진 형태가 완전히 퍼져 바나듐계 유리와 비슷한 물성으로 변한 것을 보여준다. 이러한 방법으로 코팅한 V₂O₅는 층상구조를 갖고 있으며 그 두께는 약 0.5 µm로 YSZ와 물리적으로 잘 접촉하고 있음은 이미 밝힌 바 있다[17].

촉매반응은 촉매표면의 특정한 결정위에서 진행되므로 반응이 일어나는 결정면의 존재여부와 비율은 반응성과 선택도에 큰 영향을 미친다. V₂O₅졸로부터 출발한 촉매인 경우 열처리 온도와 시간에 따른 활성면의 크기가 크게 달라짐을 예비실험을 통하여 알 수 있었으며 DSC 측정결과로부터 320 °C에서 부분적으로 결정이 성장하기 시작하는 것을 알 수 있었다. 소성 전후의 XRD 형태를 다음 Figure 7에 나타내었는데 소성전 V₂O₅는 2θ = 31°의 (400) 평면이

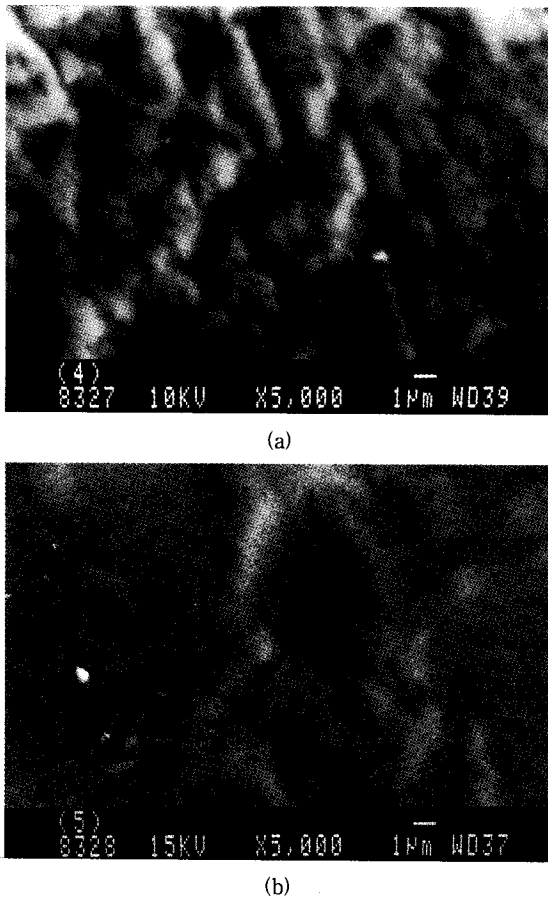


Figure 6. Scanning electron micrographs of the surface of V₂O₅ working electrode before (a) and after (b) calcination at 420 °C.

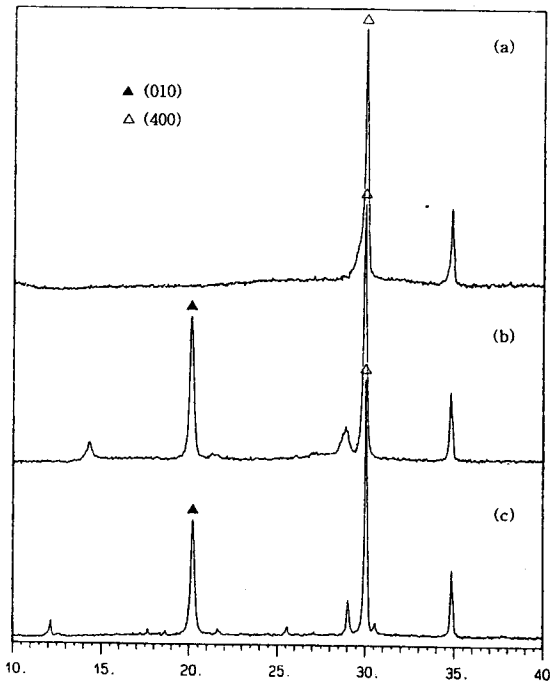


Figure 7. X-ray diffraction patterns of V₂O₅ before (a), after (b) calcination at 420 °C and after (c) 1-butene oxidation at 400 °C.

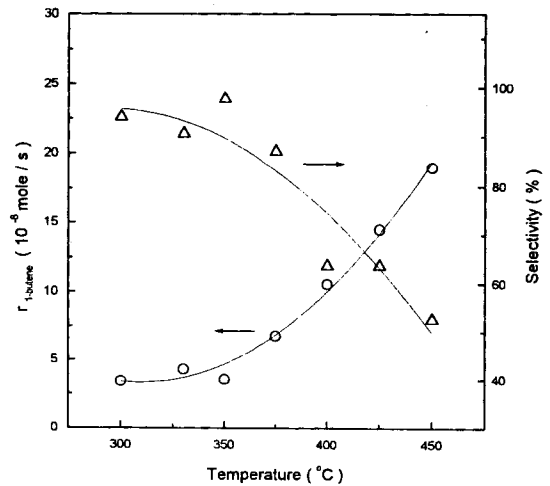


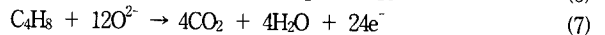
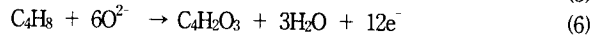
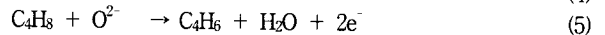
Figure 8. Comparison of the rate of 1-butene oxidation with the selectivity of butadiene for V₂O₅; P_{1-butene} = 2 kPa, P_{O₂} = 5 kPa.

주로 존재하였다. 상온에서 320 °C까지 1 °C/min으로 승온하여 유지하고 다시 420 °C까지 승온하여 소성을 마쳤을 경우 V₂O₅의 XRD 형태는 표면에서 산화반응의 주 활성점으로 알려져 있는 2θ = 20.3°의 (010) 평면이 성장해 있음을 알 수 있다. 이렇게 만든 V₂O₅상에서 400 °C의 반응온도로 부텐과의 반응 후에도 XRD 형태는 20.3°와 31°에서 상대적인 피크크기를 유지하고 있어 반응에 따른 표면의 변화가 없었다.

3.3. 1-부텐에 대한 V₂O₅의 반응성 및 개로전위(OCV) 변화

V₂O₅ 전극의 보통 촉매로써의 반응특성을 살펴보기 위해 온도에 따라 1-부텐의 산화반응을 실시하여 반응속도와 선택도를 다음 Figure 8에 나타내었다. 반응온도가 300 °C 이하에서는 생성되는 물질은 대부분 부타디엔이나 그 생성속도가 매우 낮았기 때문에 나타내지 않았다. 반응온도가 350 °C에서 400 °C까지 반응속도는 약 4 배까지 크게 증가하지만 부타디엔의 선택도는 크게 작아지고 CO₂와 미량의 무수말레산 (maleic anhydride)이 생성된다. 이는 Cavani 등[18]에 의해 발표된 온도에 따른 선택도의 결과와 비슷하다. 바나듐 졸에서 출발하여 만들어진 V₂O₅전극이 부텐에 대한 반응성을 갖고 있음을 알 수 있다. 그러나 무수말레산에 대한 선택도는 조촉매가 첨가되지 않은 순수한 V₂O₅만으로는 매우 낮았다.

일정한 분압의 산소 (10 kPa)만을 헬륨과 함께 반응셀로 흘려주어 OCV가 -40 mV의 일정한 상태로 유지시킨 상태에서 미량의 부텐 (2kPa)을 첨가하면 -190 mV까지 급격히 감소한다. 이 때의 OCV를 측정 초기값으로 하여 반응물질인 부텐을 제거하거나 첨가했을 때 작업전극에서 시간에 따른 OCV의 변화를 Figure 9에 나타내었다. 적은 양의 부텐이 없을 때 실험값과 비교하여 매우 낮은 OCV값을 보인다. 이것은 V₂O₅ 작업전극상에서 산소의 이온교환반응 외에 다른 반응이 존재한다는 것을 알려준다. 다시 말해서 산소의 이온교환반응과 함께 부텐이 같이 존재할 때는 다음의 산화반응이 동시에 존재할 수 있다.



이와 같이 부텐의 탈수소 및 완전산화반응에 의한 혼합전위 (mixed potential)가 발생한다. 실제로 반응의 생성물들은 가스 크로마토그

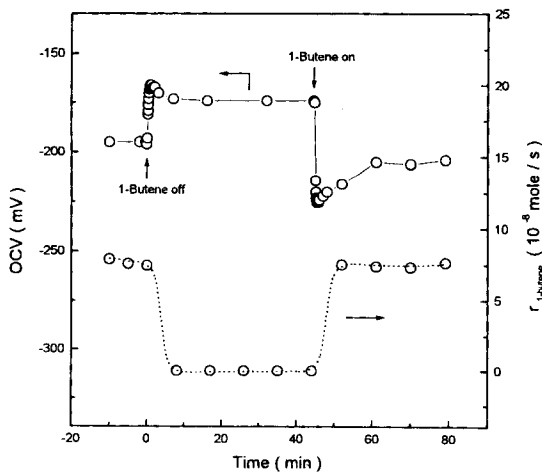


Figure 9. Effects of addition or removal of 1-butene in feed gas on OCV and on the rate of 1-butene oxidation for $V_2O_5 | YSZ | Ag$; $P_{1-butene} = 2 \text{ kPa}$, $P_{O_2} = 10 \text{ kPa}$, $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$.

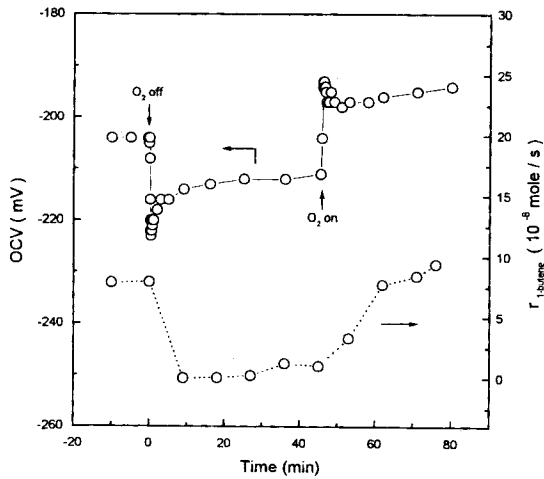


Figure 10. Effects of addition or removal of oxygen in feed gas on OCV and on the rate of 1-butene oxidation for $V_2O_5 | YSZ | Ag$; $P_{1-butene} = 2 \text{ kPa}$, $P_{O_2} = 10 \text{ kPa}$, $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$.

라피로 분석하여 부타디엔과 미량의 무수말레산의 존재를 확인하였고, 이 경우 부텐의 반응속도는 $7.5 \times 10^{-8} \text{ mole/s}$ 이었다. 그 후 부텐이 제거되고 산소만이 반응물로써 반응기 내부로 주입될 때 측정되는 OCV는 초기에 갑자기 -165 mV까지 상승했다가 -175 mV에서 다시 안정된다. 부텐이 없을 때는 V_2O_5 작업전극상에서 산소에 의한 이온교환반응만이 있다고 생각할 수 있고, Nernst 식에 의해 예상되는 OCV는 -40 mV이어야 한다. 이렇게 예상값과 실제 측정치가 다른 이유는 반응기의 특성상 출구 쪽으로 나가지 못한 아주 미량의 부텐이 남아 있고 또한 V_2O_5 상에 흡착되어 있는 부텐이 남아 있기 때문으로 생각된다. 실제 GC 분석결과 아주 적은 양이지만 계속 부텐피크가 남아 있는 것으로 미루어 보아 위와 같은 예상을 할 수 있다. 다시 부텐이 첨가 (45분 후)되면 OCV는 초기보다 낮은 -225 mV까지 감소하지만 곧바로 초기와 비슷한 수치에서 안정된다. 이 때 부텐의 반응속도는 초기와 비슷한 반응속도를 다시 나타낸다.

산소의 제거 및 첨가에 따른 OCV와 반응속도를 나타낸 그림을

Table 1. Open Circuit Voltage (OCV) on $V_2O_5 | YSZ | Ag$ with Inlet Gas Compositions at $400 \text{ }^\circ\text{C}$

No. of test	Gas Composition (%)			OCV ^a (mV vs O_2/O_2^{2-})
	He	O_2	1-butene	
1	100			-256.3
2	90	10		-35.8
3	85	10	5	-71.8
4	80	10	10	-109.4
5	70	10	20	-155.2
6	95		5	-186.4
7	90		10	-190.1
8	85		15	-220.0
9	80		20	-260.1

^a OCV reached the listed values during 2~3 min after changing of gas composition above the working electrode. OCV did not change during the whole course of the gas compositions.

Figure 10에 나타내었다. 초기의 OCV는 전 실험의 연장으로 -203 mV에서 시작되었다. 실험초기 ($t = 0$)에서 산소를 제거했고 곧바로 OCV는 -225 mV까지 감소했다가 -212 mV에서 안정되었다. 산소가 존재할 때 산소의 이온교환반응과 부텐의 산화반응이 공존하여 혼합전위로 나타나지만 산소가 제거되면 산소의 이온교환반응보다 부텐의 산화반응의 분율이 커지며 OCV도 따라서 매우 떨어질 것이라는 예상과 일치한다. 이에 따른 반응속도는 반응물의 하나인 산소의 제거에 따라 감소하고 부텐에 의해 V_2O_5 작업전극은 환원이 일어난다. 그 후 다시 산소를 주입 (45분 후)하면 산소의 이온교환반응의 참여로 OCV는 증가하고 몇 분 후 안정된 수치를 보이며 부텐의 반응속도도 초기상태 이상으로 증가하였다. 이는 V_2O_5 가 1-부텐에 의해 환원되었고 OCV증가 및 1-부텐의 산화반응속도가 커짐을 나타낸다.

3.4. 반응물의 조성에 따른 개로전위(OCV) 측정

Table 1에 반응물 조성에 따라 안정화된 OCV의 수치를 나타내었다. Table 1에서 알 수 있듯이 부텐의 양에 따라 OCV가 일정하게 감소하는 경향을 보인다. 또한 위와 같은 OCV의 변화는 반응물 조성에 따라 가역적으로 나타난다. 이를 반대로 이용하면 V_2O_5 의 이러한 성질을 이용해 OCV를 측정함으로써 반응물의 조성을 알 수 있다.

실험 1의 경우 헬륨만 주입했을 때 OCV는 -256.3 mV이었으며 이 값을 이용하여 Nernst 식에 의해 계산된 산소의 분압은 $P_{O_2} = 4.4 \times 10^{-9} \text{ atm}$ 수치이었다. 이러한 수치는 헬륨 가스내의 불순물들에 의해 나타난다고 생각할 수 있다. 실험 2에서와 같이 헬륨에 산소가 첨가된 경우 OCV는 정상적인 산소이온 교환반응일 때 이용되는 Nernst 식에 의해 계산된 수치와 차이가 있는데 이는 기준전극의 Ag와 작업전극의 V_2O_5 간에 산소에 대한 활성이 다른 이유로 설명될 수 있다[19]. 그러나 실험 3~5와 같이 헬륨-산소의 혼합가스에 반응물로써 부텐이 첨가된 경우 식 (4)의 이온교환반응 뿐 아니라 식 (5)와 (7)과 같은 부텐의 부분산화와 완전산화반응이 존재할 수 있다.

이러한 경우 OCV로부터 단지 표면활동도의 정성적인 관찰만이 가능하다고 알려져 있다[20]. 이 때 반응식 (4)에 해당하는 전위차를 Nernst식으로부터 쉽게 구할 수 있으나 부분산화반응이 주로 일어나는 (5)와 (7)의 전위차를 이론적으로 구하기 위해 열역학적인 정보를 이용하여야 한다.

$$\Delta G = -nFE \tag{8}$$

여기에서 G는 Gibbs 자유에너지, n은 반응에 참여하는 전자수, F는

Table 2. Calculated Values of OCV for 1-butene Oxidation at 400 °C

Reaction	$-\Delta G$ (J/mol)	n	E (mV)
$C_4H_8 + O^{2-} \rightarrow C_4H_6 + H_2O + 2e^-$	4.601×10^4	2	238
$C_4H_8 + 12O^{2-} \rightarrow 4CO_2 + 4H_2O + 24e^-$	2.318×10^6	24	1001

Faraday 상수, 그리고 E는 기전력을 의미한다. 위 식에 의해 E를 계산하기 위하여 ΔG 는 주어진 물질에 따라 열역학적 자료로부터 구해 다음 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 부텐이 첨가된 경우 측정된 OCV는 식 (4)과 (5)에 의해 계산된 E의 중간값을 갖는다. 부텐의 양이 증가할수록 식(5)에 의한 수치가 접근하며, 이로부터 부텐의 부분산화반응의 분율이 커짐을 정량적으로 설명할 수 있다. OCV 값의 일부는 식 (7)의 완전산화반응도 참여한다고 볼 수 있으나 생성물을 분석한 결과 완전산화반응은 크게 기여하고 있지 못하다고 생각할 수 있다. 실험 6-9에서는 반응물로 부텐만 존재하고 산소를 제거했을 때이다. 이 때는 작업전극상으로 공급되는 산소가 없으므로 이로 인한 산화반응을 기대할 수 없고, 단지 YSZ를 투과해서 공급되는 산소이온(O^{2-})과의 반응이 있을 수 있다. 결국 반응식 (5)와 (7)이 우세해지며 OCV는 부타디엔이 생성될 때 계산치와 비슷해진다. 이러한 결과는 V_2O_5 전극 상에서 CO의 산화에 의한 혼합전위의 측정결과와 비슷한 경향을 보였다[17].

4. 결 론

고체전해질 물질로 YSZ (yttria stabilized zirconia) disc를 제조하고 작업전극 물질로는 V_2O_5 를 선정하여 전기화학셀을 구성하고 물리적, 전기화학적 특성조사를 실시하였다. 상대전극으로 사용된 Ag는 소성조건에 따라 소결이 일어났으며 산화조건에 따라 전극 자체가 Ag_2O 로 변화될 수 있었다. V_2O_5 의 경우 320 °C와 400 °C에서 관찰된 전도도의 큰 변화는 이 온도에서 상변화가 일어나고 있음을 의미하고 부분산화반응에 유리한 (010)평면이 생성되었다. V_2O_5 상에서 1-부텐의 산화반응에 의한 생성물은 실험범위에서는 부타디엔과 CO_2 이었고 무수말레산의 선택도는 매우 낮았다.

$V_2O_5 | YSZ | Ag$ 셀내의 부텐 또는 산소의 유무에 따라 혼합전

위가 발생하여 OCV가 비례하여 증감하였고 이를 반응에 따라 계산된 개로전위 (OCV)에 의해 설명될 수 있었다.

참 고 문 헌

1. H. Okamoto, H. Obayashi and T. Kudo, *Solid State Ionics*, **1**, 319(1980).
2. M. Stoukides and C. G. Vayenas, *J. Catal.*, **64**, 18(1980).
3. M. Stoukides and C. G. Vayenas, *J. Catal.*, **82**, 45(1983).
4. R. E. Hetrick and E. M. Logothetis, *Appl. Phys. Lett.*, **34**, 117 (1979).
5. C. G. Vayenas and J. N. Michaels, *Surf. Sci.*, **120**, L405(1982).
6. H. Okamoto, H. Obayashi and T. Kudo, *Solid State Ionics*, **3**, 453(1981).
7. H. Okamoto, H. Obayashi and T. Kudo, *J. Catal.*, **87**, 1(1984).
8. W. J. Fleming, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 21(1977).
9. S. Seimanides and M. Stoukies, *J. Catal.*, **88**, 490(1984).
10. S. Moon, T. Kim, S. Park, J. Jung and S. Hong, "3rd World Congress on Oxidation Catalysis", ed. R. K. Grasselli, 1231, Elsevier Science(1997).
11. T. E. Phillips, *Mat. Res. Bull.*, **22**, 1113(1987).
12. J. Duchene, *Thin Solis Films*, **12**, 231(1972).
13. C. B. Greenberg, *Thin Solid Films*, **110**, 73(1983).
14. L. S. Hou, *J. Non-Cryst. Solids*, **112**, 424(1989).
15. J. Bullo, P. Cordier, O. Gallais and M. Gauthier, *J. Non-Cryst. Solis*, **68**, 123(1984).
16. Jihoon Jung, Ph. D. Dissertation, Korea Univ., Seoul, Korea (1994).
17. S. D. Park, H. Y. Lee and S. I. Hong, *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 390(1997).
18. F. Cavini, G. Centi, I. Manenti and F. Trifiro, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Devel.*, **24**, 221(1985).
19. S. D. Park, J. H. Jung and S. I. Hong, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **57**, 237(1996).
20. C. G. Vayenas, *J. Catal.*, **90**, 371(1984).