

Lanthanum Stannate Pyrochlore 촉매를 이용한 전기화학 촉매 셀의 제조 및 NO_x 분해 특성 분석

박사로한 · 문주호[†]

연세대학교 세라믹공학과

(2002년 10월 18일 접수; 2002년 10월 18일 승인)

Fabrication of an Electrochemical Cell using a Lanthanum Stannate Pyrochlore Catalyst and its Characterization of NO_x Gas Decomposition

Sarohan Park and Jooho Moon[†]

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received October 18, 2002; Accepted October 18, 2002)

초 록

Lanthanum Stannate Pyrochlore(La₂Sn₂O₇) 촉매를 이용하여 NO_x 제거를 위한 전기화학 촉매 셀을 제조하였다. 촉매전극은 수열합성법을 통해 합성한 La₂Sn₂O₇ 분말과 안정화 지르코니아(YSZ) 분말을 혼합하여 촉매층 페이스트를 제조한 후 이를 YSZ 디스크 고체 전해질 위에 스크린프린팅하여 후막을 도포하였다. 위와 같이 제조한 전기화학 셀의 NO_x 분해 실험은 galvanostat을 이용하여 셀에 일정한 전류를 인가하고 700°C에서 NO 0.1%와 산소 2%의 반응가스에 대한 분해 정도를 gas chromatography와 NO_x analyzer를 이용하여 측정하였다. 촉매 전극의 두께와 소성 온도에 따른 촉매전극의 미세구조가 NO_x 분해에 미치는 영향과 전류량(0.05~0.6 A)에 따른 NO_x 분해율을 측정하였다.

ABSTRACT

Electrochemical cells for decomposing NO_x were fabricated using a hydrothermally synthesized lanthanum stannate pyrochlore catalyst. Thick film of the catalyst on the YSZ electrolyte disk was produced by screen-printing a paste consisted of La₂Sn₂O₇ and YSZ powders. Direct current was applied to the electrochemical cell to promote an electrochemical catalytic decomposition of NO_x. NO_x decomposition behavior of the reactant gas mixture (NO_x 0.1%, O₂ 2%) was investigated at 700°C under atmosphere pressure using on-line gas chromatography and NO_x analyzer. It was observed that microstructure of the catalyst layer significantly influences the electrocatalytic decomposition of NO_x.

Key words : NO decomposition, Electrochemical cell, Pyrochlore

1. 서 론

19세기 산업화가 시작된 이후로 화석연료 사용의 증가가 원인이 된 대기의 오염은 인류 생존과 지속가능한 사회 실현에 큰 위협이 되고 있으며, 이러한 문제를 해결하기 위해 환경오염의 방지와 해소를 위한 노력이 전지구적으로 진행되고 있다. 대기오염원 중에서 수송부분의 오염은 산업, 난방, 발전 시설 등의 타 오염원과 비교해 볼 때 전체 대기오염 물질의 50% 정도를 차지할 정도로 큰 비중을 차지하고 있으며, 수송부분의 대부분을 차지하는 자동차의 대기 오염 물질을 정화하는 것은 매우 중요한 과제이다. 특히 자동차는 다른 오염원과 달리 개개의 자

동차가 모두 배출원으로 작용하여, 인구 밀집 지역 및 도시 도로변 인근의 생활지구에 집중적으로 배출되기 때문에 국민의 생활과 건강에 대한 피해가 다른 오염원에 비해 매우 크다고 할 수 있다.

자동차 배기가스 중 주요 유해물질은 탄화수소(HC, Hydrocarbons), 분진(PM, Particulate Matter), 질소산화물(NO_x), 일산화탄소(CO) 등이 있고 이러한 배기가스를 정화하기 위해 일반적으로 삼원 촉매 정화장치(three-way converter)가 사용되고 있다. 삼원 촉매 정화장치는 배기가스 내에 존재하는 CO와 HC의 산화와 NO_x의 선택적환원(Selective Catalytic Reduction)을 효율적으로 제어하여 높은 정화효과를 보이고 있지만, 디젤엔진이나 린번 자동차의 경우에는 운전조건이 공기가 충분한 상태로 공급되어 연소되기 때문에 CO와 HC의 산화는 원활히 일어나지만 환원분위기가 요구되는 NO_x 분해율은 급격히 감소하는 문제점을 가지고 있다.¹⁻³⁾

[†]Corresponding author : Jooho Moon

E-mail : jmoon@yonsei.ac.kr

Tel : +82-2-2123-2855 Fax : +82-2-365-5882

산화분위기에서 유해 배기 가스인 NO_x를 효율적으로 선택 제거하는 시스템으로 제올라이트에 구리 등 전이금속 이온을 코팅한 촉매를 이용한 직접환원반응 시스템, 주로 대형 발전기에 사용되던 암모니아, 요소, 메탄 등의 환원제를 이용하여 NO_x를 환원 시키는 선택적 환원 촉매(Selective Catalytic Reduction, SCR) 시스템과 플라즈마를 이용하여 NO_x를 제거하는 기술 등이 연구되고 있다. 이와 더불어 고온 고온형 연료전지, 고온형 2차전지, 또는 산소 가스센서 등에서 사용되고 있는 안정화 지르코니아(YSZ), β-Alumina 등의 이온전도성 고체전해질(solid electrolyte)을 이용하여 이질촉매(heterogeneous catalyst)와 전기화학(electrochemistry)을 결합시킨 형태의 전기화학적 촉매에 대한 연구가 진행되고 있다.³⁻⁵⁾ Vayenas *et al.*은 1990년 O²⁻, Na⁺, or F⁻ 이온 전도성 고체전해질 위에 다공성 백금촉매전극을 놓고 적당한 전압을 가하여 주었을 때 전달된 이온들에 의하여 전극과 전해질 사이에 분극 현상이 발생하여 촉매반응의 이온화에너지, 응착 엔탈피, 반응 활성화에너지의 변화를 유도하여 에틸렌 또는 일산화탄소 등의 산화반응이 크게 향상됨을 밝혔고 이를 Non-faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity Effect(NEMCA)라 명명하였다.⁶⁾

본 연구에서는 이온전도성을 가지는 전기화학 촉매 셀을 제조하고 산화 분위기에서 NO_x 가스를 N₂와 O₂로 분해하는 실험을 진행하였다. 촉매 전극 재료로는 NO_x 분해 선택도가 우수한 수열합성으로 제조된 Lanthanum Stannate Pyrochlore(La₂Sn₂O₇)를 사용하였으며,⁹⁾ 촉매 전극의 두께와 소성온도에 따른 미세구조의 변화가 NO_x 분해에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.^{7,8)}

2. 실험방법

2.1. 촉매 물질 합성

Lanthanum Stannate Pyrochlore(La₂Sn₂O₇) 분말의 수열합성 제조를 위해 Stannic Chloride(Sn₂Cl₄·xH₂O, Aldrich)와 Lanthane Nitrate(La(NO₃)₃·6H₂O, Aldrich)를 녹인 수용액을 2.5%로 희석된 암모니아 수용액에 뷰렛을 이용하여 한방울씩 첨가하며 교반을 하였다. 2시간 교반 후, 침전물을 원심분리기를 이용하여 분리한 후 잔류 음이온을 몇 차례의 세정과정을 거쳐 제거하였으며, 최종적으로 초순수에 분산 후 암모니아를 이용하여 pH를 10이상으로 조정하였다. 이를 수열합성 반응기를 이용하여 200°C에서 36시간 동안 반응시켰다. 합성된 분말은 원심분리기를 이용하여 세척하고 120°C의 오븐에서 건조하였다.

수열합성법으로 제조된 La₂Sn₂O₇ 입자의 결정상은 X-Ray Diffractometer(XRD, Phillips APD 1700)를 사용하여 분석하였으며, 입자형상은 Scanning Electron Microscopy(SEM, JEOL JSM6330F)을 이용하여 관찰하였다. 그리고

비표면적은 Brunauer-Emmett-Teller(B.E.T) 질소 흡착법을 이용하여 분석하였으며, 입자크기와 분포는 입도분석기(UPA 150, Microtrac)로 측정하였다.

2.2. 전기화학 촉매 셀 제조 및 NO_x 가스 분해율 측정

제조된 La₂Sn₂O₇ 분말과 Ytria Stabilized Zirconia(YSZ, Tosoh TZ8Y) 분말을 6:4의 무게비로 에탄올 용액에 첨가 후 초음파 분산기(Sonic dismembrator, Fisher model 500)를 이용하여 분산, 혼합 후 α-terpineol(Aldrich)을 용매로 사용하여 페이스트를 제조하였다. 전기화학 촉매 셀 제조를 위해 지름 20 mm, 두께 0.5 mm로 소결된 디스크 형태의 YSZ 고체전해질을 기관으로 사용하여 한쪽 면에 앞서 제조한 페이스트를 지름 14 mm 크기의 원형 후막을 스크린프린팅으로 도포한 후 1100~1400°C로 열처리 온도를 변화하며 1시간 동안 소성하였으며, 이후 반대면에 Pt 페이스트를 다시 스크린프린팅 후 930°C에서 1시간 동안 열처리 하는 과정을 통하여 제조하였다. 전극의 표면에 전류를 원활히 전달하기 위해 고온에서 안정한 Pt mesh와 Pt wire를 Pt 페이스트를 이용하여 접착하였다. 제조된 촉매전극의 두께와 내부미세구조는 SEM을 이용하여 관찰하였다.

위와 같이 제작한 전기화학 촉매 셀을 알루미늄 튜브(직경=20 mm)에 유리 봉합제를 이용하여 1000°C에서 봉합하였으며 700°C에서 galvanostat (WonATech WPG100HP)을 이용하여 전기화학 촉매 셀에 전류를 가해 주었다. 반응가스는 NO 0.1%, 산소 2%의 혼합 가스를 유량조절기(MFC, Bronkhost F-201C)로 조절하여 분당 50 ml로 흘려주었다. NO_x 분해율은 전류량을 0.05 A~0.6 A로 변화하면서 NO_x analyzer(Horiba, CLA-510)와 Gas Chromatography(GC, Varian Micro GC)를 이용하여 NO_x 가스

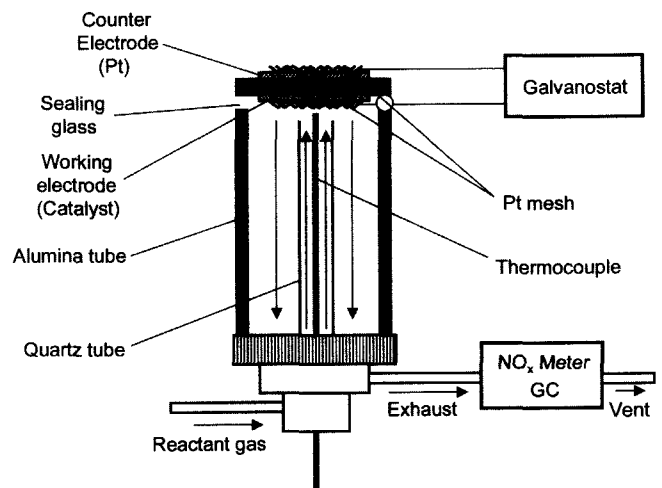


Fig. 1. Configuration of the electrochemical cell for NO_x decomposition.

와 O₂ 가스의 양을 측정하여 분석하였다. 전기화학 촉매 셀의 NO_x 분해 성능 측정 장비의 모식도는 Fig. 1과 같다.

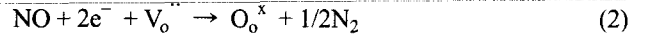
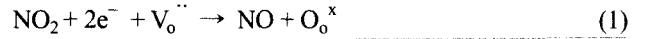
3. 결과 및 고찰

3.1. 수열합성된 촉매의 물성

수열합성을 통해 합성된 La₂Sn₂O₇ 입자의 X-선 회절 분석에 대한 결과는 Fig. 2(a)와 같다. 200°C에서 36시간 동안 수열합성법으로 제조된 La₂Sn₂O₇ 입자는 Pyrochlore의 단일상이었으며, 입자크기는 0.594 μm(±0.137 μm), 비표면적은 14.42 m²/g로 측정되었다. 입자는 전체적으로 균일한 입도와 높은 비표면적을 가지고 있다. Fig. 2(b)는 수열합성법으로 제조된 La₂Sn₂O₇ 입자를 전자현미경으로 관찰한 모습으로 입자형상이 거의 구형임이 확인되었다.

3.2. 촉매층 두께에 따른 전기화학적 NO_x 분해 특성의 변화

전기화학 반응을 이용한 NO_x 분해는 전기화학 촉매 셀에 전류를 인가해 주었을 때, 전극 성분인 촉매와 고체 전해질의 삼상계면(triple phase boundary)에서 NO_x가 흡착되고 (1)과 (2)의 반응식에 의해 NO_x가 분해되며 발생된 산소 이온은 고체전해질을 통해 반대 극으로 배출된다.⁴⁾



위와 같은 전기화학 반응에 의한 NO_x 분해를 위한 전기화학 셀의 촉매전극을 전자현미경으로 관찰한 모습을 Fig. 3에 나타내었다. 1회 스크린프린팅으로 후막을 도포한 촉매전극의 두께는 대략 3 μm이었으며, 1회 스크린프린팅 후 200°C에서 1시간 건조 후 스크린프린팅을 1회 반복하는 공정으로 촉매전극의 총 두께는 대략 6.3 μm으

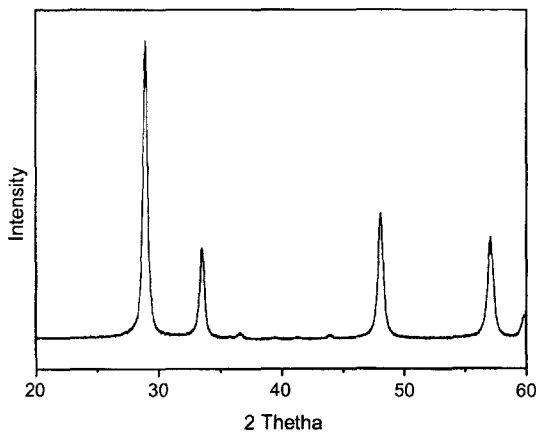


Fig. 2. XRD pattern and SEM micrograph of the as-synthesized La₂Sn₂O₇ by hydrothermal reaction.

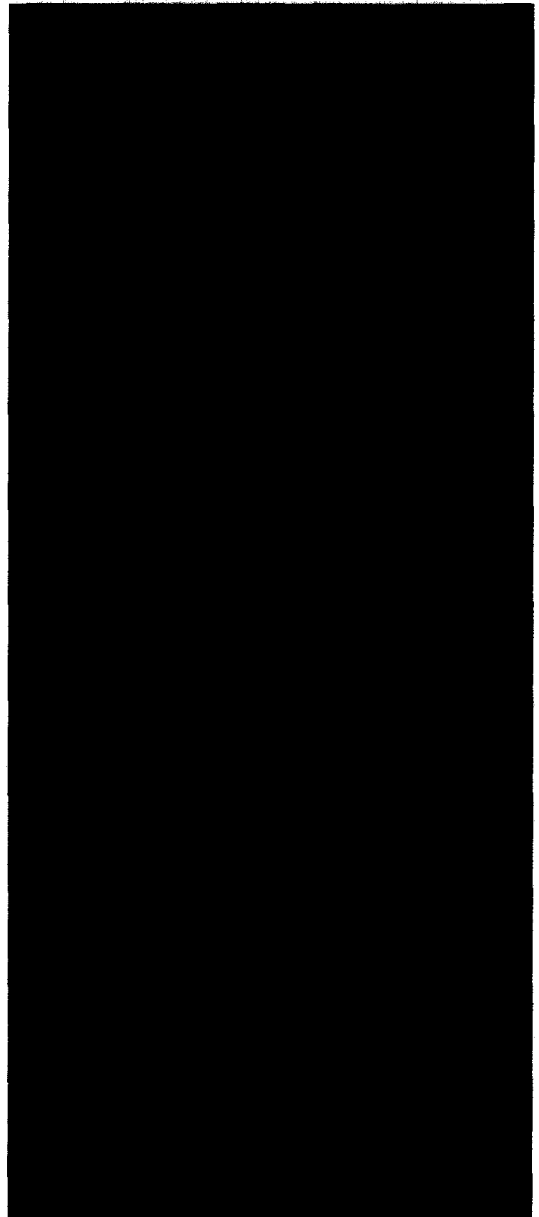


Fig. 3. SEM micrographs of cross-section of the catalyst electrode on the YSZ disk; (a) screen printed once, (b) screen printed twice and (c) the catalyst electrode of different layer composition.

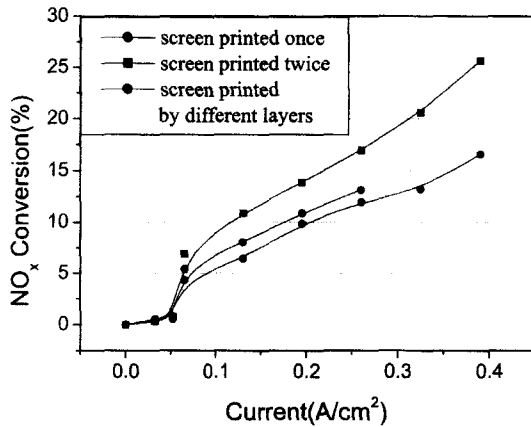


Fig. 4. NO decomposition as function on the working electrode thickness.

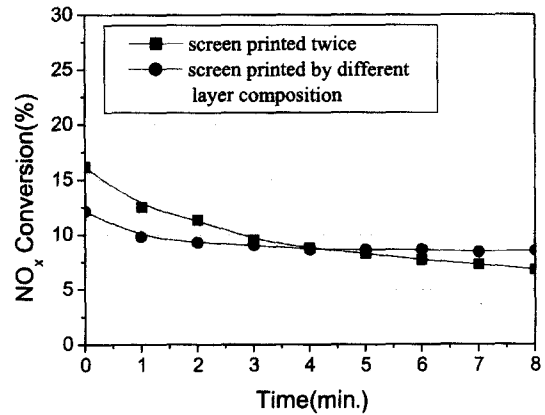


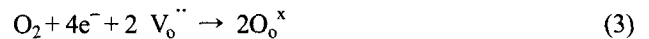
Fig. 5. NO decomposition as function on reaction time.

로 두배정도 증가되었다(Fig. 3(b)). Fig. 3(c)의 경우는 촉매전극의 조성을 경사화 시킨 것으로 하부층 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ + YSZ, 상부층은 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 으로 제조된 전기화학 셀을 보여 주고 있다. 촉매전극의 총 두께는 대략 $10\ \mu\text{m}$ 으로 비교적 입자가 큰 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 촉매 입자만으로 구성있으며, $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 촉매와 YSZ 분말이 혼합된 하부층에 비해 기공율도 매우 높음을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 위와 같이 제조된 전기화학 촉매 셀을 이용하여 촉매 전극의 두께와 촉매 전극 적층 조성에 따른 전류량에 대한 NO_x 초기 분해율을 나타낸 것이다. 모든 촉매 전극에 대하여 0.05 A 이하의 전류에서는 전혀 분해가 이루어지지 않았으나, 0.05 A 이상의 전류를 인가하면 전류량이 증가함에 따라 NO_x 분해율이 증가하였다. 1회 스크린프린팅한 두께 $3\ \mu\text{m}$ 의 촉매 전극은 0.4 A에서 15%정도 분해 반응을 나타내고 있으며, 2회 도포한 두께 $6.3\ \mu\text{m}$ 의 촉매 전극은 26% 분해율이 관찰되었다. $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 촉매와 YSZ 분말을 혼합한 촉매전극에서는 전극의 두께가 두꺼워 질수록 분해율이 향상됨을 확인하였다. 이는 촉매전극의 두께가 증가할수록 NO_x를 분해할 수 있는 삼상계면의 표면적이 증가하기 때문이라고 판단된다.¹⁰⁾ 그러나 경사화되어 상층부를 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 촉매만으로 제조한 전극의 경우 두께가 두꺼움에도 불구하고 상층부는 삼상계면이 존재하지 않음으로 인하여 촉매전극의 두께가 증가함에도 불구하고 높은 NO_x의 분해활성은 나타나지 않았으며 낮은 산소 이온 전도성으로 인하여 전극의 저항이 높아서 0.3 A 이상에서는 측정을 할 수 없었다.

본 실험에서 전기화학 촉매 셀을 이용한 NO_x의 분해는 산화 분위기에서 반응식 (1), (2)에서 나타난 것처럼 NO_x가 N₂와 O₂로 분해되기 시작하지만, Fig. 5에서 보이는 것과 같이 전류인가 시간의 경과에 따른 NO_x의 분해율이 급속히 감소하는 한계가 나타난다. NO_x 분해 반응에 있

어서 산소가 존재하면 NO_x 보다 O₂가 촉매 표면에 우선적으로 흡착이 이루어져 (3)의 반응식에 의해 발생한 산소 이온이 치환·확산 과정으로 고체 전해질을 통해 반응기 밖으로의 산소 배출이 이루어지기 때문에 삼상계면에서의 NO_x의 분해가 감소하게 된다. 이와 달리 상층부가 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 촉매로만 구성된 경사화 촉매 전극의 경우 삼상계면의 면적이 작아져 전기화학 반응에 의한 NO_x의 분해율은 두께 $6.3\ \mu\text{m}$ 의 촉매 전극에 비해 낮으나, NO_x의 선택적 분해 특성이 우수한 촉매 층이 존재하여 상층부의 촉매에 의한 NO_x의 제거와 촉매전극의 하층부의 전기화학 반응에 의한 산소와 NO_x의 제거로 안정한 분해율을 나타내고 있다. 이는 촉매 활성 평가 예비실험에서 산화분위기에서는 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 촉매가 NO_x를 분해하는 우수한 촉매 특성을 보이지 않으나 산소가 없는 분위기에서는 높은 NO_x 분해 활성을 보이는 결과와 일치한다.



3.3. 소성온도에 따른 특성

Fig. 6은 $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 분말과 YSZ 분말을 6:4의 무게비로 혼합한 페이스트를 2회 스크린프린팅하여 제조한 촉매 전극의 소성온도 따른 내부구조를 전자현미경으로 관찰한 것이다. 소성온도가 낮으면 각 입자의 형태를 유지하고 입자간 연결성이 낮으며, 소성온도가 증가할수록 각 입자들이 응집하여 치밀한 내부구조를 형성함을 확인하였다. 특히, Fig. 6(a)에서 보이는 것과 같이 1100°C 에서 소성한 촉매 전극은 입자간 연결성이 거의 없으며 높은 기공율을 보이고 있다.

Fig. 7은 서로 다른 소성온도에서 제조한 촉매 전극의 전류량 변화에 따른 NO_x 초기 분해율을 나타낸 것이다. 모든 촉매 셀에 있어서 약 0.05 A의 전류가 인가되었을 때 NO_x가 분해되기 시작하여 인가된 전류량이 증가할수

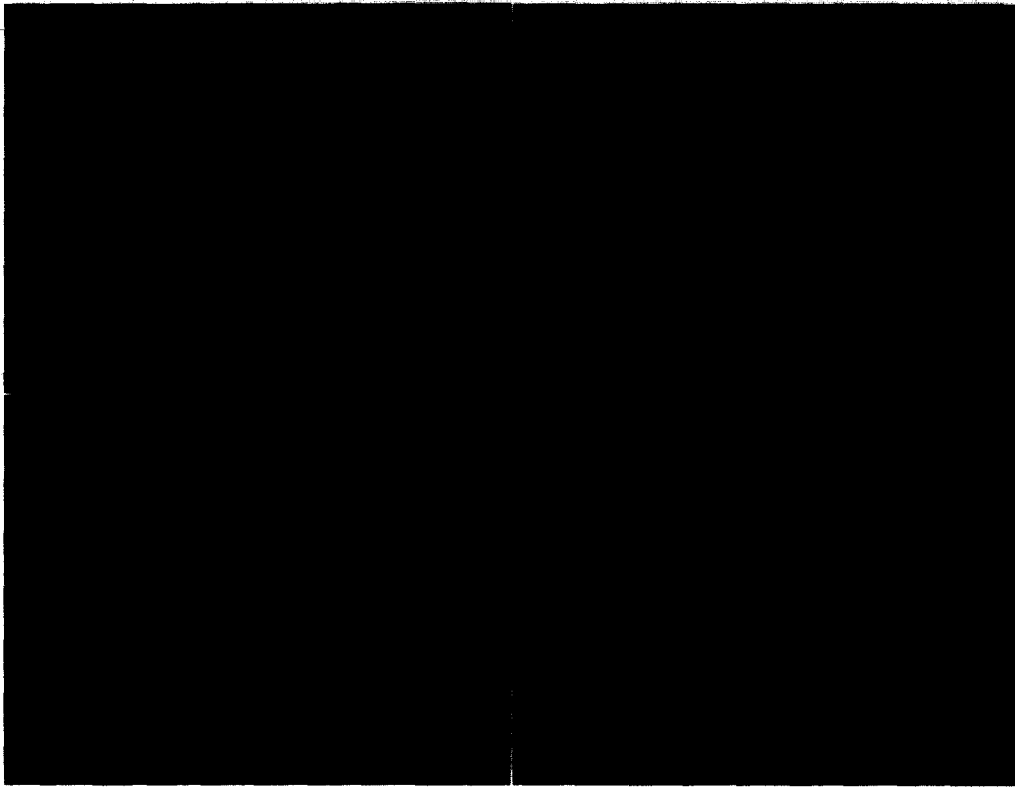


Fig. 6. SEM micrographs of working electrode microstructure sintered at; (a) 1100°C, (b) 1200°C, (c) 1300°C and (d) 1400°C.

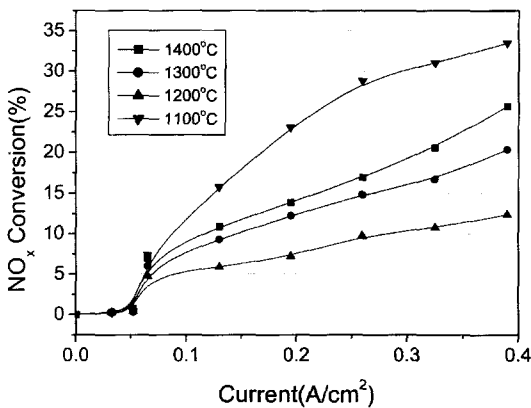


Fig. 7. NO decomposition as function on sintering temperature.

록 NO_x 초기 분해율이 상승하는 것을 확인하였다. 또한 1200°C~1400°C 소성온도에서 제조한 셀은 촉매 전극의 소성온도가 높아질수록 분해율이 향상되고 있음을 확인할 수 있다. 이는 소성온도가 낮을수록 입자간 연결성이 낮아져 (1), (2)과 (3)의 반응식에서 보이는 것과 같이 삼상계면에서 발생한 산소이온이 치환·확산 과정으로 고체 전해질을 통해 반응기의 밖으로의 배출이 원활히 이루어 지지 못하여 더 이상 NO_x 분해와 산소의 배출이 충분히 발생하지 못하는 현상이라고 판단된다. 이와 반대

로, 1100°C에서 소성한 촉매 전극의 경우 가장 낮은 분해율을 보일 것이라는 예상과는 달리, 가장 높은 NO_x 가스 분해율을 보이고 있다. 이 원인은 Fig. 6(a)에서 보이는 것과 같이, 소성온도가 낮은 경우 각 입자간 연결성과 산소 이온의 이온 전도성은 높은 소성온도에서 제조한 촉매 전극에 비해 상대적으로 낮으나 촉매 분해 반응을 위한 삼상계면의 표면적이 매우 넓고 기공율이 우수하여 NO_x의 흡착 및 제거에 좋은 효과를 보이기 때문이라고 판단된다.

이상의 연구 결과에서 보듯이, 전기화학 촉매 셀의 NO_x 분해 효과의 향상은 전기화학 반응에 의해 발생하는 산소 이온의 제거를 위한 입자간의 연결성이 중요하지만, 이보다 NO_x와 산소의 흡착과 전기화학 반응을 통해 NO_x를 제거하기 위한 삼상계면의 표면적을 향상시키는 것이 매우 중요 요소이다. 또한 산소에 대한 NO_x 촉매의 선택적 분해 특성도 밀접한 관련을 맺고 있다.

향후 연구에서는 저전력 고분해율의 NO_x 분해를 위한 전기화학 촉매 셀의 제조를 위해 선택적 분해 특성이 우수한 NO_x 분해 촉매 재료의 개발과 기공전구체의 첨가와 공정 조건의 최적화에 의한 촉매 전극의 미세구조 제어를 통해 삼상계면의 표면적을 최대화하고 입자간 연결성을 향상하여 NO_x의 분해 성능 향상을 기대하고자 한다.

4. 결 론

본 연구에서는 lanthanum stannate pyrochlore 촉매를 이용하여 산화분위기에서 NO_x 분해하기 위한 전기화학 촉매 셀을 제조하고 이를 평가하였다. 산화분위기(2%)에서 NO_x가 질소와 산소로 분해되는 것이 관찰되었지만, 급속히 분해율이 감소하는 한계를 가지고 있었다. 전기화학 반응을 통한 촉매 멤브레인의 NO_x 분해 효과의 향상은 NO_x를 분해하기 위한 삼상계면의 효과적인 분포와 흡착 반응 표면적의 향상, 산소 이온 전도성의 향상을 위한 입자간 연결성 그리고 산소에 대한 NO_x 촉매의 선택적 분해 특성과 밀접한 관련을 맺고 있다.

감사의 글

이 논문은 2001년도 에너지관리공단의 에너지기술 학술진흥사업(2001-C-CT03-P-01)지원으로 연구되었습니다.

REFERENCES

1. S. Bhattacharyya and R. K. Das, "Catalytic Reduction of NO_x in Gasoline Engine Exhaust over copper- and Nickel-exchanged X-zeolite Catalysts," *Energ. Convers. Manage.*, **42** 2019-27 (2001).
2. R. M. Heck and R. J. Farranto, "Automobile Exhaust Catalysts," *Appl. Catal. A-Gel.*, **221** 443-57 (2001).
3. S. Bredikhin, K. Maeda and M. Awano, "NO Decomposition by an Electrochemical Cell with mixed Oxide Working Electrode," *Solid State Ionics*, **144** 1-9 (2001).
4. H. Hwang, J. Moon, K. Matsuda, M. Awano and K. Maeda, "Design of Multi-layered Electrochemical Cell for Exhaust Gas Purification," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **110** [5] 465-71 (2002).
5. T. Hibino, T. Inoue and M. Sano, "Electrochemical Reduction of NO by Alternating Current Electrolysis using Yttria-stabilized Zirconia as the Solid Electrolyte," *Solid State Ionics*, **130** 19-29 (2000).
6. C. G. Vayenas and S. I. Bebelis, "Electrochemical Promotion," *Solid State Ionics*, **94** 267-77 (1997).
7. C. Tofon, D. Klvana and J. Kirchnerova, "Direct Decomposition of Nitric Oxide over Perovskite-type Catalysts," *Appl. Catal. A-Ger.*, **226** 225-40 (2002).
8. Y. Teraoka, K. Torigoshi, H. Yamaguchi, T. Ikeda and S. Kagawa, "Direct Decomposition of Nitric Oxide over Stannate Pyrochlore Oxides : Relationship between Solid-state Chemistry and Catalytic Activity," *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **155** 73-80 (2000).
9. J. Moon, M. Awano and K. Maeda, "Hydrothermal Synthesis and Formation Mechanisms of Lanthanum Tin Pyrochlore Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [11] 2531-6 (2001).
10. J. Heo, D. Lee, J. Lee, J. Kim, J. Kim, H. Lee and J. Moon, "Effect of the Pore Structure on the Anodic Property of SOFC," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [1] 86-91 (2002).