

포름알데하이드의 산화반응에서 일어나는  
전기화학적 Oscillation 특성  
Electrochemical Oscillations in the Oxidation of Formaldehyde

점인화, 김도연, 오인환\*, 하홍용\*, 탁용석  
인하대학교 화학공학과, \*한국과학기술연구원 연료전지 연구센터

### 서론

산성용액의 백금전극위에서 SOM(small organic molecules)인 formic acid, formaldehyde, methanol등의 전기화학적 산화반응은 이미 보고되어져왔다.[1,2] 이러한 SOM은 직접 C1 연료전지의 연료로서 사용되어질 수 있으며, 쉽게 우리 주변에서 경제적으로 얻을 수 있다. 따라서 SOM의 전기적 산화반응의 메카니즘을 이해하고 더 나아가 고 전력의 연료전지에 적합한 전극의 개발이 요구된다.

SOM의 oscillation 거동은 보고되어지고 있으나,[3-8] formaldehyde의 전류 oscillation에 대한 보고는 아직 없다. 우리는 이러한 oscillation의 메카니즘을 EQCM(electrochemical quartz crystal microbalance)을 이용하여 조사하였다. 그러한 oscillation 특성을 EIS(electrochemical impedance spectroscopy)를 이용하여 관찰하였다.

### 실험

작업전극(WE)으로 Quartz crystal electrode위에  $H_2PtCl_6$  용액을 이용하여 펄스증착법을 통해 800mC의 두께만큼 백금을 증착하여 사용하였고, 상대전극(CE)으로는 백금선을 사용하였다. 기준전극(RE)으로는 SCE(saturated calmel electrode)를 이용하였다.

모든 용액은 실험 전  $N_2(99.999\%)$ 로 deaeration시켰으며, 상온에서 실험을 진행하였다. 또한 실험에 앞서 WE의 전처리로 -0.25V에서 1.2V(vs. SCE)까지  $H_2SO_4$ 용액에서 10회 CV(cyclic voltammetry)로 처리하였다.

전압과 전류는 Potentiostat/Galvanostat(EG&G PAR 273A)를 사용하여 조절하였으며, 반응도중 전극의 *in-situ* 무게변화는 SEIKO EG&G QCA 917을 사용하였다. frequency 범위는 1kHz부터 30mHz까지 조사하였다.

### 결과 및 결론

WE는 백금 증착을 하였기 때문에 실질적인 전극 면적을 측정하여야 한다. 이를 위해  $H_2SO_4$ 용액에서 50mV/s로 CV를 하여 수소 흡탈착영역 (-0.2~0.1V vs. SCE)에서의 charge를 통해 WE의 실제 전극 면적을 얻을 수 있었다.[9] 이를 통해 실제 면적은  $20.8cm^2$ 임을 알 수 있었다. 그림 1에 1M  $H_2SO_4$ 에서의 전형적인 polycrystalline 백금 전극의 CV 곡선을 나타내었다.

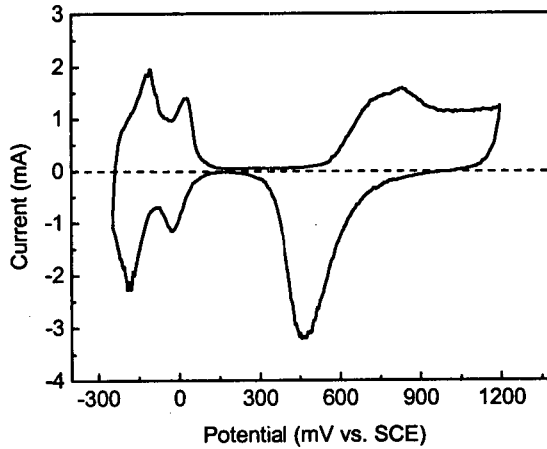
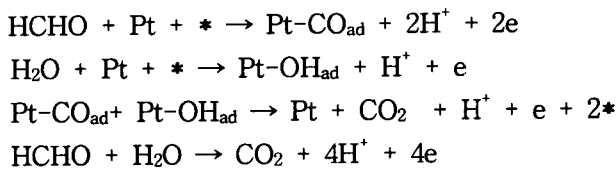


그림 1. 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에서 polycrystalline 백금전극의 CV 곡선

그림 2는 formaldehyde의 산화 반응시 일어나는 전류의 주기적 변화를 나타낸 것이다. 낮은 전압의 범위인 -0.2V에서 0.3V까지는 전류가 거의 흐르지 않음을 알 수가 있다. 이는 formaldehyde의 백금전극에서의 산화과정에서 생기는 중간생성물인 CO가 흡착되어 발생하는 피독 현상에 의한 것임을 잘 보여주고 있으며, 무게 변화는 거의 일정함을 보여주고 있다. 약 0.75V에서부터 전류의 oscillation이 일어나는데, 이는 흡착되어있는 CO와 OH의 경쟁 반응에 의해 일어난다. 다음에 이 경쟁반응을 나타내었다. 여기서 \*는 vacant site를 의미한다.



무게 변화 역시 같은 주기를 갖고 변화하며 그 변화량은 평균 120ng정도이다. 실제 전극 면적인 20.8cm<sup>2</sup>에 CO와 OH가 1:1로 흡착되었다가 탈착할 때의 무게변화를 계산해 보면 약 110ng가 변화해야 한다. 이를 비추어볼 때 CO와 OH의 경쟁반응이 oscillation 부분에서 일어나고 있음을 잘 입증해주고 있다.

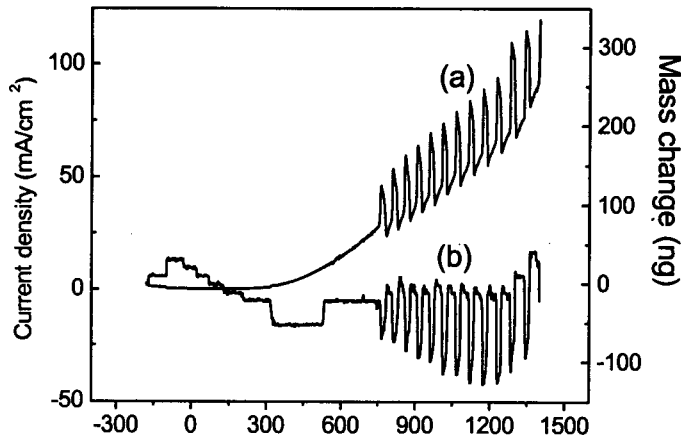


그림 2. 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1M HCHO 에서의 전류 oscillation과 이에 따른 무게변화의 특성  
(a): CV곡선, (b): 무게변화

formaldehyde 산화시 일어나는 전류 oscillation에는 PDR(positive differential resistance)과 NDR(negative differential resistance)이 나타난다. PDR과 NDR은 전류와 전압의 미분값인 접선의 기울기가 positive인지 negative인지에 따라 구분되는데, 이를 명백히 증명해주는 방법이 EIS이다.

또한 oscillation이 일어나기 시작하는 부분 근처에서 Hopf bifurcation이 존재하는데, 이것은 안정점(saddle point)을 의미한다. 따라서 이 지점을 기준으로 양쪽이 불안정한 상태이다. 따라서 oscillation이 일어나기 전 부분에 NDR이 존재하는데, 이는 육안으로 보이질 않는다. 그래서 이를 HNDR(hidden negative differential resistance)이라하며, 이때 impedance spectrum이 PDR의 spectrum과 반대방향으로 회전하게 된다. 이를 잘 나타내주는 것이 그림 3이다.

0.65V에서는 시계방향으로 회전함을 볼 수 있다. 그러나 0.7V에서는 시계반대방향을 회전하고 있다. 이는 HNDR이 oscillation이 일어나기 시작하는 약 0.76V 이전에 나타남을 보여주고 있다. 0.75V에서도 역시 시계반대방향이지만 저항값이 극히 작아짐을 볼 수가 있다. Hopf bifurcation에 가까워질수록 Real part의 저항값이 작아져 결국은 원점을 지나가게 될 것이다.

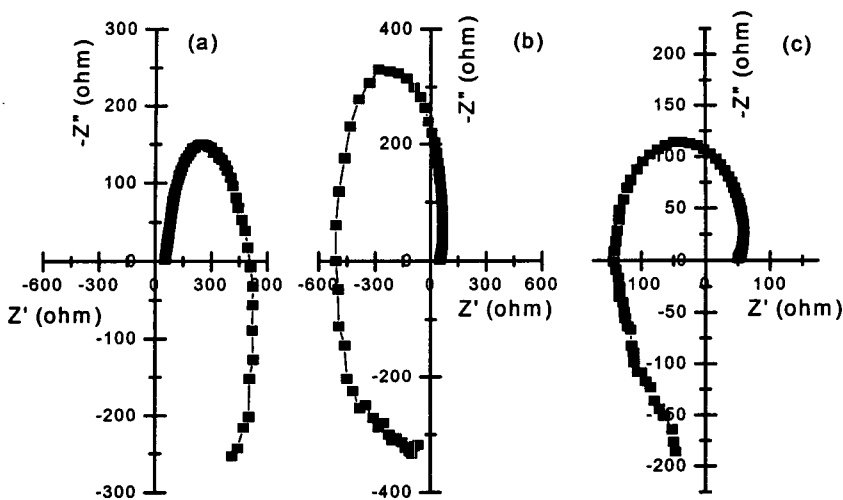


그림 3. 0.1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1M  $\text{HCHO}$  용액의 특정 전위에서의 impedance spectra (a): 0.65V, (b): 0.7V, (c): 0.75V

#### 참고문헌

- [1] Lipkowski, J.; Ross, P. N. *Electrocatalysis* Wiley-VCH: New York, 1998.
- [2] Vielstich, W. *Fuel Cells* Wiley-Interscience: London, 1965.
- [3] Horanyi, G.; Inzelt, G.; Szeley, E. J. *J. Electroanal. Chem.* 1977, 81, 395-401.
- [4] Okamoto, H. *Electrochim. Acta* 1992, 37, 3742.
- [5] Lee, J. Strasser, P.; Eiswirth, M.; Ertl, G. *Electrochim. Acta* 2001, 47, 501-508.
- [6] Inzelt, G. *J. Electroanal. Chem.* 1993, 348, 465-471.
- [7] Kertesz, V.; Inzelt, G.; Barbero, C.; Kotz, R.; Haas, O. *J. Electroanal. Chem.* 1995, 392, 91-95.
- [8] Hachkar, M.; Beden, B.; Lamy, C. *J. Electroanal. Chem.* 1990, 287, 819
- [9] Hunger, H. F. *J. Electrochem. Soc.* 1968, 115, 492-497.