

방사선쪼임에 의하여 제조된 Pt-Mn-Rh/C촉매의 에타놀산화활성과 CO중독에 대한 견딜성

주경식, 리춘길

위대한 수령 김일성 동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학자, 기술자들은 과학연구사업을 더욱 힘있게 벌려 나라의 과학기술수준을 한계단 더 높이며 인민경제를 빨리 발전시키는데 적극 이바지하여야 하겠습니다.》(《김일성전집》 제 77권 261페이지)

백금(Pt)은 에타놀의 산화에 매우 적합한 물질로 알려져있지만 사용과정에 중간생성물인 일산화탄소(CO)의 작용으로 중독되어 활성이 낮아지며 값비싼 결함이 있다. 이 결함을 극복하기 위한 한가지 방도는 Pt에 Ru, Sn, Mo, Ir, Co, Ni 등의 조촉매를 첨가하여 CO중독에 대한 견딜성을 높이고 Pt사용량을 줄이는것이다.[1-5]

론문에서는 방사선쪼임에 의하여 제조된 Pt-Mn-Rh/C촉매의 전기화학적특성을 고찰하고 에타놀산화활성과 CO중독에 대한 견딜성을 논의하였다.

실험 방법

촉매제조 금속함량이 20%인 Pt/C, Pt-Mn-Rh/C(1 : 1 : 1), Pt-Mn-Rh/C(1 : 3 : 1)촉매들은 다음과 같이 제조하였다. 먼저 128mL의 초순수($18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)와 32mL의 이소프로필알콜로 구성된 혼합용매속에 20mg의 탄소분말(《Vulcan XC-72》)을 넣고 30min동안 초음파로 분산시킨 다음 여기에 $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, RhCl_3 을 일정한 물질량비로 첨가하고 다시 30min동안 초음파로 분산시켰다. 얻어진 현탁액을 1h동안 교반한 다음 1mol/L NaOH용액을 첨가하여 pH를 8.0으로 조절하고 질소기체를 불어넣어 산소를 제거하였다. 이 현탁액에 흡수선량률이 0.18Gy/s 인 $^{60}\text{Co}-\gamma$ 선을 42kGy 의 누적선량으로 쪼여주어 해당한 촉매를 제조하고 그것을 감압려과하여 분리한 다음 초순수로 세척하고 80°C 에서 6h동안 진공 건조시켰다.

촉매들의 전기화학적특성평가 촉매들의 전기화학적특성은 25°C 의 3전극계와 결합된 전기화학측정장치(《CHI760E》)에서의 순환볼탐메터(CV)측정을 통하여 평가하였다.

3전극계의 대극으로는 Pt판(1cm^2)이, 비교전극으로는 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 전극이 리용되었으며 작업전극은 다음과 같이 준비하였다. 먼저 5.0mg의 촉매를 에타놀과 물의 혼합용액(체적비 1 : 1) 2mL속에 넣고 30min동안 초음파로 분산시킨 다음 이 용액 7.5 μL 를 연마한 유리질 탄소전극우에 적하하고 액체성분을 증발시킨 후 그우에 5% 나피온용액 10 μL 를 적하하고 건조시켰다.

CV곡선들은 $-0.65\sim 0.5\text{V}$ 의 전위구간에서 50mV/s의 주사속도로 기록하고 측정결과들은 촉매속의 백금함량으로 표준화하였으며 모든 전위값들은 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 의 전위를 기준으로 하여 표시하였다.

촉매들의 전기화학적활성면적 $ECSA(cm^2/g)$ 는 $0.1mol/L HClO_4$ 용액에서 CV곡선을 얻고 다음식으로 계산하였다.

$$ECSA = \frac{Q_H}{0.21M_{Pt}}$$

여기서 Q_H 는 수소흡착으로 생성된 전하량(mC), M_{Pt} 는 작업전극우의 Pt량(g), 0.21은 Pt에 대한 수소의 단분자충흡착으로 인한 전하밀도(mC/cm²)이다.

촉매들의 에타놀산화활성과 CO중독에 대한 견딜성은 질소기체를 통과시킨 25°C의 $0.1mol/L HClO_4 + 0.1mol/L C_2H_5OH$ 용액에서의 CV곡선으로부터 결정한 정방향주사과정의 산화전류밀도(I_F)와 역방향주사과정의 산화전류밀도(I_R)의 비(I_F/I_R)를 고찰하는 방법으로 평가하였다. 일반적으로 이 비는 CO와 같은 촉매독에 대한 촉매의 견딜성을 반영하는데 I_F/I_R 값이 크면 촉매의 견딜성이 좋고 에타놀로부터 CO₂에로의 완전산화에 더욱 유리하다는것을 의미한다.[6]

실험결과 및 고찰

$0.1mol/L HClO_4$ 용액에서 촉매들의 CV곡선은 그림 1과 같다.

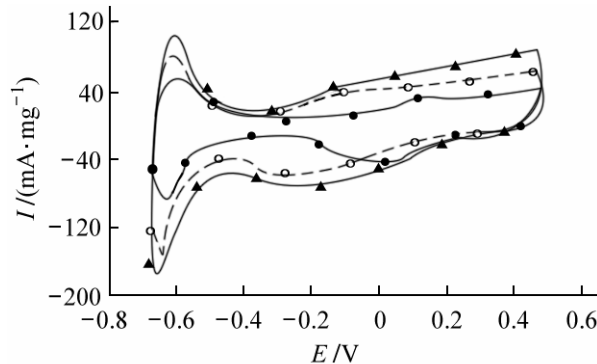


그림 1. $0.1mol/L HClO_4$ 용액에서 촉매들의 CV곡선

●: Pt/C, ○: Pt-Mn-Rh/C(1 : 1 : 1), ▲: Pt-Mn-Rh/C(1 : 3 : 1)

그림 1에서 보는바와 같이 CV곡선들에는 수소흡착 및 탈착봉우리들과 전기2중층구역, 산소환원봉우리들이 나타난다.

그림 1로부터 Pt-Mn-Rh/C촉매들에서의 수소흡착봉우리가 Pt/C촉매인 경우보다 높다는것을 알수 있다. Pt-Mn-Rh/C촉매들에서 명확한 수소흡착 및 탈착봉우리가 나타나는것은 그것들이 합금촉매[7]라는것을 의미한다.

Pt-Mn-Rh/C(1 : 3 : 1) 및 Pt-Mn-Rh/C(1 : 1 : 1)촉매의 $ECSA$ 는 각각 $105.87, 83.72m^2/g$ 으로서 Pt/C촉매($75.4m^2/g$)에서보다 각각 1.4, 1.1배 크다. 이것은 조촉매인 Mn과 Rh가 Pt에 더 많은 활성점을 제공한다는것을 의미한다.

$0.1mol/L HClO_4 + 0.1mol/L C_2H_5OH$ 용액에서 촉매들의 CV곡선은 그림 2와 같다.

그림 2의 자료에 기초하여 결정한 정방향 및 역방향주사과정의 산화전류밀도와 I_F/I_R 값들은 표와 같다.

표에서 보는바와 같이 Pt-Mn-Rh/C(1 : 3 : 1) 및 Pt-Mn-Rh/C(1 : 1 : 1)촉매의 I_F/I_R 값은 각각 1.50, 1.41로서 Pt/C촉매(1.07)에서보다 크다. 이로부터 Pt-Mn-Rh/C촉매들은 Pt/C촉매

보다 CO중독에 대한 견딜성이 좋으며 에타놀산화에 더 유리하다는것을 알수 있다.

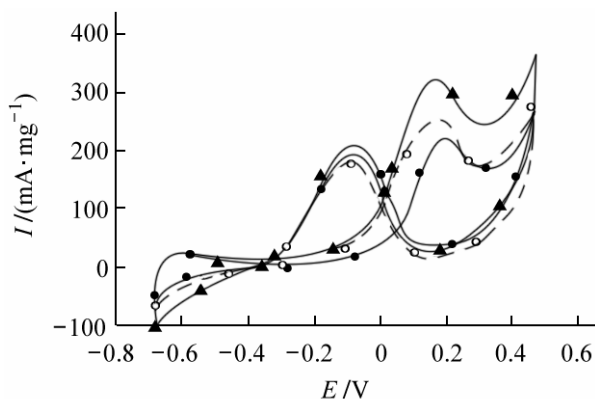


그림 2. 0.1mol/L HClO_4 + 0.1mol/L $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 용액에서 촉매들의 CV곡선
실험점의 분류는 그림 1과 같음

표. 정방향 및 역방향주사과정의 산화전류밀도와 I_F/I_R 값들

촉매	정 방향 주사		역 방향 주사		I_F/I_R
	$I_F/(\text{mA} \cdot \text{mg}^{-1})$	E/V	$I_R(\text{mA} \cdot \text{mg}^{-1})$	E/V	
Pt/C	221.5	0.185	207.0	-0.082	1.07
Pt-Mn-Rh/C(1 : 1 : 1)	253.6	0.161	179.3	-0.103	1.41
Pt-Mn-Rh/C(1 : 3 : 1)	321.8	0.167	213.7	-0.101	1.50

맺 는 말

1) 방사선조임기술을 리용하여 Pt-Mn-Rh/C(1 : 3 : 1) 및 Pt-Mn-Rh/C(1 : 1 : 1)촉매를 제조하였다.

2) Pt-Mn-Rh/C(1 : 3 : 1) 및 Pt-Mn-Rh/C(1 : 1 : 1)촉매는 합금촉매로서 Pt/C촉매보다 에타놀산화활성과 CO중독에 대한 견딜성이 좋다.

참 고 문 헌

- [1] H. M. Liu et al.; Nano Res., 10, 3324, 2017.
- [2] S. Thilaga et al.; Ionics, 24, 1721, 2018.
- [3] E. Lee et al.; Electrochim. Acta, 56, 1611, 2011.
- [4] L. R. Li et al.; J. Power Sources, 196, 1090, 2011.
- [5] Z. Liu et al.; J. Power Sources, 149, 1, 2005.
- [6] H. Z. Dong et al.; J. Inorg. Organomet. Polym., 21, 754, 2011.
- [7] M. R. Zamanzad Ghavidel et al.; Appl. Catal. B, 176-177, 150, 2015.

주체109(2020)년 7월 5일 원고접수

Activity to Ethanol Oxidation of Pt-Mn-Rh/C Catalyst Prepared by Irradiation and Its Resistance to CO Poisoning

Ju Kyong Sik, Ri Chun Gil

We prepared Pt-Mn-Rh/C(1 : 3 : 1) and Pt-Mn-Rh/C(1 : 1 : 1) catalysts by using the irradiation technique. The activity for ethanol oxidation and the resistance to CO poisoning of these catalysts are better than Pt/C catalyst's.

Keywords: ethanol oxidation, catalyst