

전기화학적방법에 의한 수소부가반응촉매의 특성평가

류금식, 김지성

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《대학에서는 사회주의강국건설에서 나서는 리론실천적, 과학기술적문제들을 원만히 해결하며 기초과학부문을 발전시키고 첨단과학기술분야를 개척하는데 중심을 두고 과학연구사업을 진행하여야 합니다.》

보통 석탄타르의 수소부가반응은 300℃ 정도의 온도와 150atm 정도의 높은 압력조건에서 진행되며 그러한 조건에서의 촉매의 수소부가반응특성을 검토하는것은 조작이 힘들고 시간이 오래 걸린다. 그러나 상온, 상압조건의 전기화학적방법으로 촉매의 수소부가반응특성을 검토하면 화학적방법으로 촉매의 수소부가반응특성을 검토하는것에 비해 조작도 쉽고 시간도 훨씬 단축할수 있다.

우리는 유기화합물의 수소부가반응에 대한 선행연구[1-5]에 기초하여 상온, 상압조건의 전기화학적방법으로 촉매의 수소부가반응특성을 검토하기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

먼저 실험에 리용할 전극을 다음과 같이 만들었다.

대극으로 리용할 흑연전극과 수소부가반응전극으로 리용할 흑연전극은 99.9%이상의 흑연판을 가공하여 만들고 발포니켈판전극은 99.9%이상의 40μm 이하의 니켈분말을 구멍형성제인 중조와 결합제인 폴리비닐알콜용액을 이겨 판으로 성형하여 수소분위기에서 환원발포하여 만들었다.

수소부가반응촉매로 리용할 촉매전극들은 다음의 방법으로 만들었다. (Ni-Mo/γ-Al₂O₃)/C-Tf박막전극(촉매전극1), (Mo-Ni/γ-Al₂O₃)/C-Tf박막전극(촉매전극2)은 Mo-Ni촉매분말이나 Ni-Mo촉매분말을 입힌 40μm의 γ-Al₂O₃과 천연흑연분말, 테플론현탁액을 4 : 4 : 2의 비율로 혼합하여 박막화한 후 성형하여 만들었고 MoS₂/C-Tf박막전극(촉매전극3)은 류화몰리브덴분말, 천연흑연분말과 테플론현탁액을 4 : 4 : 2의 비율로 혼합하여 박막화한 후 성형하여 만들었다.

다음 전해액으로는 기초액(염화리튬을 용해시킨 에틸알콜)과 반응액(벤졸 또는 갈탄타르를 용해시킨 벤졸)을 섞어 만든 혼합용액을 리용하였으며 전기화학반응장치로는 반응액의 흐름속도를 일정하게 조종할수 있으면서 +극과 -극이 다공성격막으로 분리된 전해조를 사용하였다.

다음 전해조에 흑연판전극을 대극으로 하고 위에서 만든 전극들을 각각 시험전극으로 하여 전지(음극구역의 체적 25cm³)를 구성하고 정전류포텐쇼메터 《POTENTIOSTATOH-405》를 리용하여 전기화학적특성들을 고찰하였다.

수소부가반응액의 변화상태는 현미경과 기체크로마토그래프분석자료를 리용하여 관찰하였으며 시험전극의 전위변화상태는 포화KCl용액을 전해액으로 한 감홍전극을 비교전극으로 하여 측정하였다.

실험결과 및 고찰

촉매의 수소부가반응특성을 전기화학 적방법으로 고찰하기 위하여 먼저 기초액 (염화리튬을 용해시킨 에틸알콜용액)과 반응액(갈탄타르를 용해시킨 벤졸용액)을 섞어 만든 혼합용액을 50mL/min의 흐름속도로 전해조에 공급하여 순환시키면서 여러가지 촉매전극의 전기화학적분극특성을 고찰하였다.(그림 1)

그림 1에서 보는바와 같이 유기전해액에 대한 촉매전극의 전기화학적분극곡선은 지수함수모양을 가지며 분극이 작은 곳에서의 분극저항(R_1)과 분극이 큰 곳에서의 분극저항(R_2)이 다같이 수소부가반응의 전극종류에 따라 달라진다.

한편 일정한 전류(30mA)로 10h동안 전류를 통과시키고 전해액의 상태를 관찰해보면 분극저항이 작을수록 전해액에서의 침전물의 양이 보다 많다. 특히 분극저항 R_2 가 가장 큰 흑연전극의 경우에는 전해액에서 약간의 침전물도 관찰할수 없었지만 분극저항 R_2 가 가장 작은 발포니켈전극의 경우에는 다른 전극에 비해 침전물량이 현저히 많이 관찰된다.(그림 2)

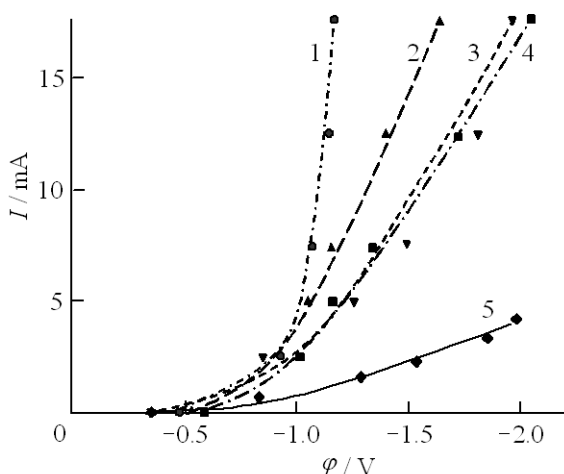


그림 1. 각이한 촉매전극의 전기화학적분극곡선
1-발포니켈전극 $R_1=0.18$, $R_2=0.01$, 2-촉매전극1 $R_1=0.23$, $R_2=0.05$, 3-촉매전극3 $R_1=0.30$, $R_2=0.08$, 4-촉매전극2 $R_1=0.24$, $R_2=0.07$, 5-흑연전극 $R_1=0.70$, $R_2=0.24$

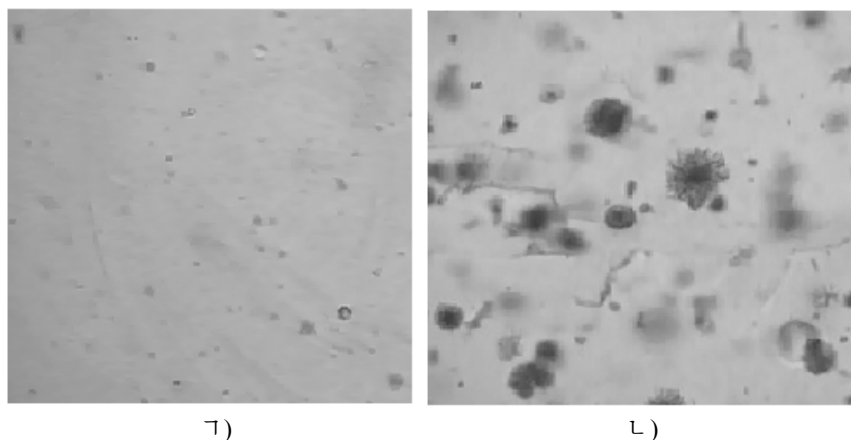


그림 2. 전기화학적수소부가반응을 진행한 후 반응액의 현미경사진
1) 흑연전극을 리용한 경우, 2) 발포니켈전극을 리용한 경우

이것은 유기전해액에 대한 전기화학적수소부가반응활성이 촉매전극들의 분극특성, 특히 전극의 분극저항 R_2 와 관련된다는것을 보여준다.

유기전해액에 대한 전기화학적수소부가반응과 촉매전극들의 분극특성과의 관계를 보다 구체적으로 보기 위해 기초액(염화리튬을 용해시킨 에틸알콜용액)과 반응액(갈탄타르를 용해시킨 벤졸액)을 섞은 혼합용액에서의 촉매전극들의 분극곡선을 관찰하였다.(그림 3)

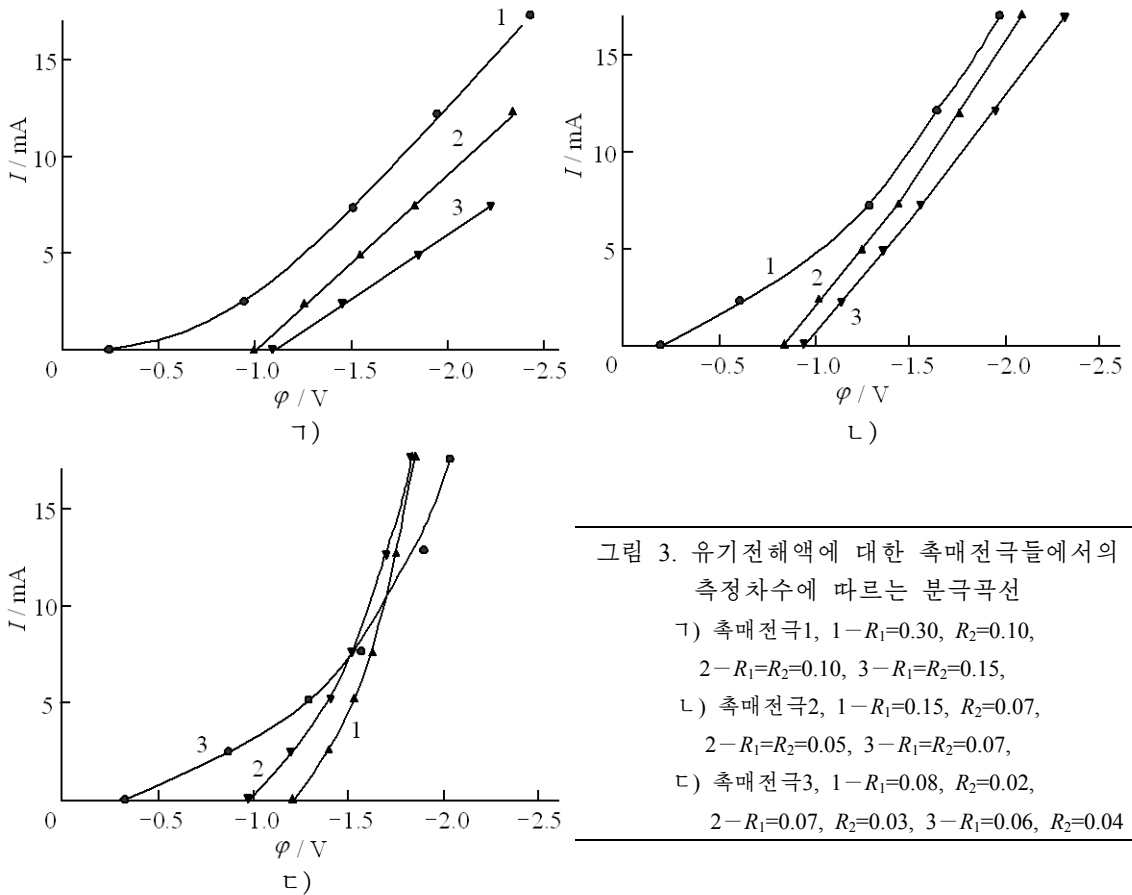


그림 3에서 보는바와 같이 촉매전극들의 분극곡선의 모양은 그 측정차수를 늘일 때 점차 지수함수적인 모양으로부터 선형모양으로 된다. 즉 측정차수를 늘일 때 분극저항 R_1 이 작아진다. 이것은 분극저항 R_2 가 전기화학적수소부가반응의 활성과 관련되며 측정차수를 늘일 때 분극이 작은 곳에서의 분극저항 R_1 이 촉매전극의 안정성과 관련된다는것을 말해준다.

기초액과 벤졸을 섞어 만든 반응용액1에서와 기초액과 반응액(갈탄타르를 용해시킨 벤졸액)을 섞어 만든 반응용액2에서의 i -일정조건에서 t - ϕ 관계를 고찰하였다.(그림 4)

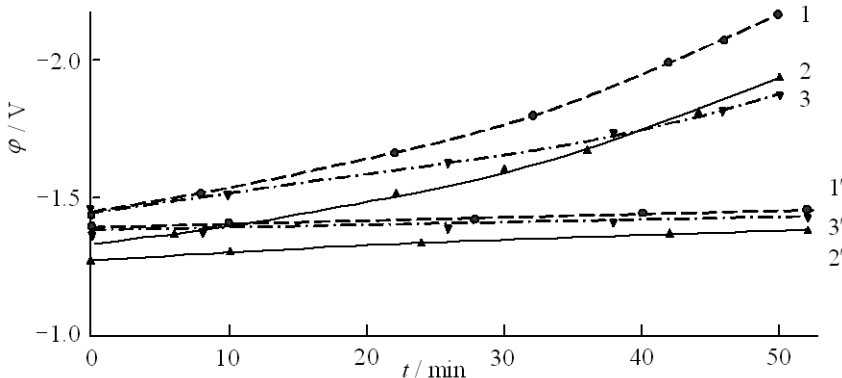


그림 4. 각이한 유기전해액에서의 $i=30\text{mA/cm}^2$ 조건에서 시간에 따르는 전극전위의 변화
1-3, 1'-3'는 각각 반응용액1과 반응용액2에서 촉매전극1, 2, 3을 리용한 경우

그림 4에서 보면 $i=30\text{mA}/\text{cm}^2$ 조건에서 촉매전극들에서의 $t-\phi$ 곡선은 촉매전극의 종류와 반응용액의 종류에 따라 달라지며 특히 측정차수에 따르는 분극저항 R_1 의 변화가 큰 전극일수록 더 크다. 이것은 시간에 따르는 전위변화가 측정차수에 따르는 분극저항 R_1 의 변화와 관련되며 동시에 촉매전극의 안정성도 나타낸다는 것을 보여준다.

전극의 안정성이 전해액의 종류에 따라 달라지는 원인을 밝히기 위해 반응용액1과 반응용액2의 경우 이온크로마토그램을 고찰하였다.(그림 5)

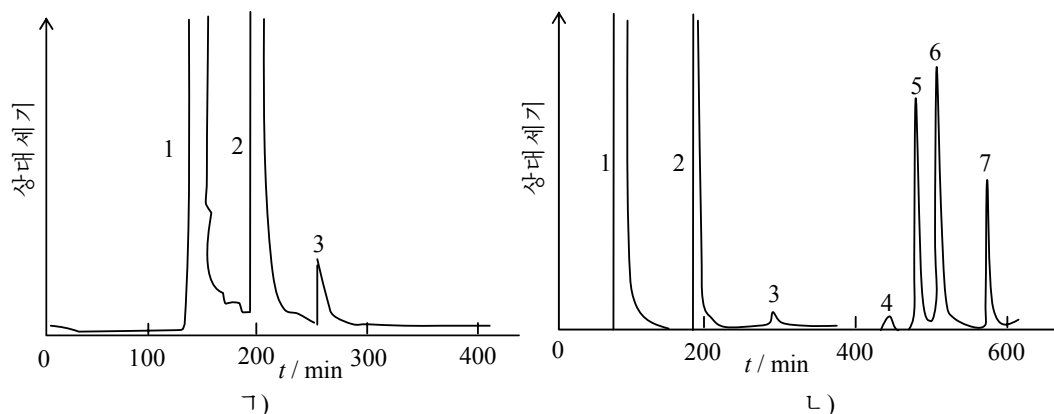


그림 5. 수소부가후 반응액의 이온크로마토그램

1) 반응용액1의 경우, 1-에타놀, 2-벤졸, 3-시클로헥산, 2) 반응용액2의 경우, 1-에타놀, 2-벤졸, 3-톨루올, 4-디메틸술폭시드, 5-에틸벤졸, 6-*p*-크실롤, 7-*o*-크실롤

그림 5에서 보는바와 같이 반응용액1의 경우에는 벤졸이 시클로헥산으로 전환되지만 반응용액2의 경우에는 디메틸술폭시드의 전기화학반응이 일어난다. 이것은 디메틸술폭시드와 같은 유기물질이 촉매전극의 안정성에 영향을 준다는 것을 보여준다.

맺 는 말

1) 유기전해반응에 대한 촉매전극의 전기화학적분극곡선의 모양은 지수함수모양을 가지며 전극의 분극저항은 유기전해반응에 대한 촉매활성과 밀접한 관계를 가진다.

2) 유기전해반응시 촉매전극의 분극이 작은 곳에서의 분극저항 R_1 의 변화는 전류를 일정하게 할 때 시간에 따르는 전극의 전위변화와 관련되며 촉매전극의 안정성을 나타내는데 그것은 유기반응물의 디메틸술폭시드가 일으키는 전기화학반응의 영향때문이다.

3) 반응용액1의 경우에는 벤졸이 시클로헥산으로 전환되는 전기화학반응이 일어나고 반응용액2인 경우에는 타르의 구성부분인 디메틸술폭시드의 전기화학반응이 일어난다.

참 고 문 헌

- [1] D. J. Martin et al.; Chem. Commun., 51, 5290, 2015.
- [2] K. Giza et al.; Int. J. Electrochem. Sci., 7, 9881, 2012.
- [3] Andrey Tsyganok et al.; Fuel, 93, 415, 2012.
- [4] C. Belmont et al.; Journal of Applied Electrochemistry, 28, 185, 1998.
- [5] P. N. Orouzi et al.; Chem. Pharm. Bull., 54, 10, 1391, 2006.

Characteristics Valuation of the Hydrogenation Reaction Catalyst by the Electrochemical Method

Ryu Kum Sik, Kim Ji Song

We discovered that the catalytic activity and the stability of the electrode on the organic electrolysis reaction were related with the electrochemical polarization resistance in the zone of which polarization was large and small.

Keywords: hydrogenation, organic electrolysis reaction