

## General Chemistry II

단원	Ch 17. Electrochemistry
학습 주제	Fuel cells and Electrolysis

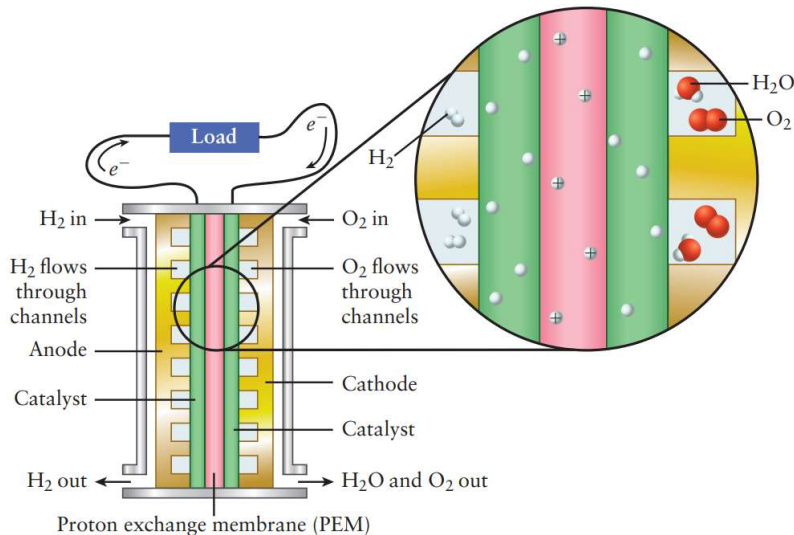
### 1 Fuel cell

#### 1. 연료 전지(fuel cell) vs 배터리(battery)

- ① 공통점 : 짝지어진 산화-환원 반응(redox reaction)을 통해서 화학적 퍼텐셜 에너지(chemical potential E)를 전기 E로 변환한다.
- ② 차이점
  - 배터리 : 연료 물질이 모두 소모되면 에너지를 계속 공급하기 위해 교체/충전(secondary cell)
  - 연료 전지 : 연료를 다시 공급해주면 된다.

▷ 최신 연구 동향 : carbon을 기반으로 한 fuel은 온실 기체인 carbon dioxide( $\text{CO}_2$ ), methane( $\text{CH}_4$ ), carbon monoxide( $\text{CO}$ )를 생성하기 때문에 이루어지지 않음. ∴ 수소 연료 전지(hydrogen fuel cell)에 대해서만 다룬다.

#### 2. PEM fuel cell(Polymer electrolyte membrane fuel cell, 고분자 전해질 막 연료 전지)



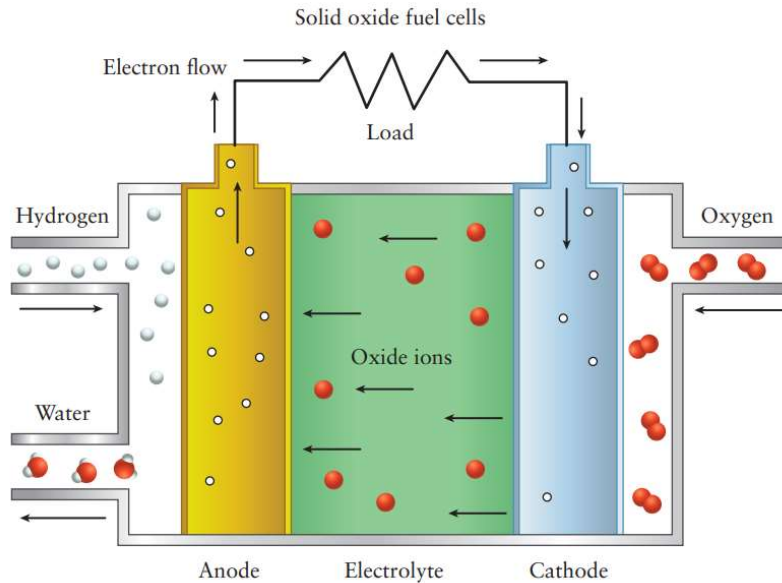
- ① PEM cell의 동작 과정 : hydrogen fuel( $\text{H}_2$ )가 들어온다 → 수소 분해 촉매(catalyst)에 의해 분해된다 : catalysis - 이때 전자는 외부 회로를 따라 이동하며 일을 수행한다, 산화-환원 반응 일어난다.

분류	환원의 반응식	표준 환원 전위
산화 반쪽 반응(로꾸거)	$4\text{H}_3\text{O}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2(g) + 4\text{H}_2\text{O}(l)$	$E^\circ = 0\text{V (SHE)}$
환원 반쪽 반응	$\text{O}_2(g) + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 4e^- \rightarrow 6\text{H}_2\text{O}$	$E^\circ = 1.229\text{V}$
전체 반응	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	$E^\circ = 1.229\text{V}$

- ② 보통 사용하는 막 : 술폰산 작용기가 붙은 플루오르화탄소
- ③ 온도 조건 :  $80^\circ\text{C}$ 로 제한 - 양성자 운반 메커니즘이 작용하려면 고분자 막이 수화된 상태로 있어야 됨.

[Problem 17.7] 수소 기체와 산소 기체로부터 물을 만드는 반응  $2\text{H}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(g)$ 의 표준 반응 엔탈피  $\Delta H^\circ = -241.8 \text{ kJ/mol}$ 이다. 이때 수소를 연료로 사용할 때 이론적으로 최대 가능한 일을 구하시오. (단, Carnot 기관의 효율  $\epsilon = 0.45$ 로 가정하라.)

### 3. 고체 산화물 연료 전지(SOFC)



- ① 앞서 소개했었던 고분자 전해질 막 연료 전지와 비슷하다. 다만 차이점은 생성되는 물이 기체상의 물이 아닌 액체상의 물( $\text{H}_2\text{O}(l)$ )이라는 것이다.
- ② 증기에 저장된 열이 끓는점까지 식을 때의 열이 회수 가능하다. → 높은 효율을 낼 수 있고, 큰 규모에서는 80% 정도의 효율까지도 낼 수 있다.

## 2 Electrolysis of Water and Aqueous Solutions

### 1. 물의 전기분해(Electrolysis of Water)

※ 이 부분은 다소 암기해야 하는 면이 있음. - 물을 전기분해할 때에는 전체 전압이 음수 : 환원 전극이 SHE라고 기억!!

분류	환원의 반응식	표준 환원 전위
산화 반쪽 반응(로꾸거)	$\text{O}_2(g) + 4 \text{H}_3\text{O}^+ + 4 e^- \rightarrow 6 \text{H}_2\text{O}$	$E^\circ = 1.229 \text{ V}$
환원 반쪽 반응	$4 \text{H}_3\text{O}^+ + 4 e^- \rightarrow 2 \text{H}_2(g) + 4 \text{H}_2\text{O}(l)$	$E^\circ = 0 \text{ V (SHE)}$
전체 반응	$2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$	

☆ **물의 전기분해 : 어떻게 하는가?** - 물의 이온화 평형에서  $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ , 중성인 물에서  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}\text{M}$ ,  $[\text{OH}^-] = 10^{-7}\text{M}$  - 표준 상태가 아니므로 Nernst equation 이용해서 계산해야 한다.

① 산화 반쪽 반응의 계산

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log Q = 1.229 \text{ V} - \frac{0.0592}{4} \log Q = 1.229 - \frac{0.0592}{4} \log \frac{(1\text{atm})}{[10^{-7}]^4}$$

계산하면  $1.229 - 0.0592 \times 7 = 1.229 - 0.4144 = 0.815\text{V}$

② 환원 반쪽 반응의 계산

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log Q = -\frac{0.0592}{4} \log \frac{1}{(10^{-7})^4} = -0.414 \text{ V}$$

③ 물을 전기분해할 때 필요한 전해 전위(decomposition potential) 계산

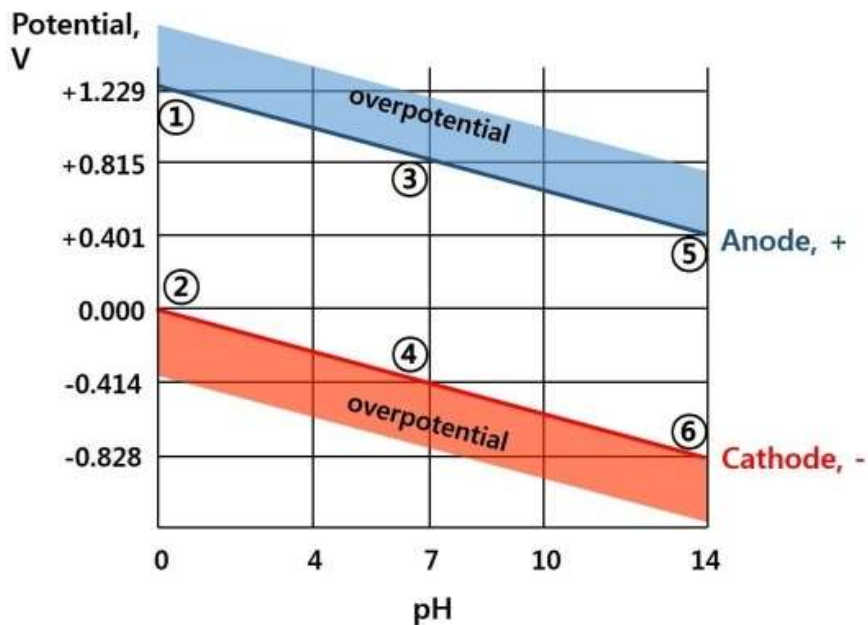
▷ decomposition potential :  $-0.414 \text{ V} - 0.815 \text{ V} = -1.229 \text{ V}$  - 1.229V만큼의 전위를 외부에서 극복해줘야 electrolysis 가능하다.

## 2. 수용액의 전기분해(electrolysis of aqueous solutions)

☆ **수용액의 전기분해 : 어떻게 하는가?**

▷ 전기 분해가 잘 일어나려면 전체 전기 분해를 위해 가해져야 하는 퍼텐셜이 작은 음수가 돼야 한다. 이 때, 수용액에는 물이 과량으로 존재하므로 극복해야 하는 퍼텐셜이 1.229V보다 커질 경우 물이 전기분해 된다. 이상의 결론을 자세하게 요약하면 다음과 같다. (pH=7인 경우)

- ① 어떤 화학종의 환원 전위가 대수적으로  $-0.414\text{V}$ 보다 더 클 때만 그것이 환원될 수 있다.
- ② 어떤 화학종의 환원 전위가 대수적으로  $0.815\text{V}$ 보다 더 작을 때에만 그것이 산화될 수 있다.



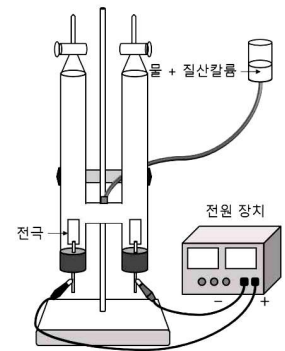
[Example 17.15] 1atm에서 0.10M  $\text{NiCl}_2$  수용액이 전기분해된다. (1) pH=7.0인 경우와 (2) pH=0인 경우 산화 전극과 환원 전극에서 생성되는 생성물과 분해 전위를 구하시오. (단, 아래 표를 참고하라.)

$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}(s)$	-0.23V
$\text{Cl}_2(g) + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1.3583V
$2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$	0V
$\text{O}_2(g) + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 4e^- \rightarrow 6\text{H}_2\text{O}$	1.229V

[Problem 17.8] 수소, 산소 기체 생산을 위한 하나의 방법으로 물의 전기분해를 활용할 수 있다. 전기 분해는 외부에서 전기 에너지를 공급하여 비자발적인 산화-환원 반응을 일으키는 과정으로, 이때 전극과 전해질을 구성하는 물질 사이의 반응성을 필수적으로 고려해야 한다. 25℃에서 전해질의 농도가 1M, 기체의 압력이 1.00atm일 때, 반쪽 전지 중 환원 반응이 일어나는 전극의 전위를 표준 환원 전위라 한다.

반쪽 반응	표준 환원 전위 (V)
$\text{F}_2(g) + 2e^- \rightarrow 2\text{F}^-(aq)$	+ 2.87
$\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l)$	+ 1.23
$\text{I}_2(s) + 2e^- \rightarrow 2\text{I}^-(aq)$	+ 0.54
$2\text{H}^+(aq) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(g)$	+ 0.00
$\text{Fe}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Fe}(s)$	- 0.45
$2\text{H}_2\text{O}(l) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(g) + 2\text{OH}^-(aq)$	- 0.83
$\text{Na}^+(aq) + e^- \rightarrow \text{Na}(s)$	- 2.71
$\text{K}^+(aq) + e^- \rightarrow \text{K}(s)$	- 2.92

[표 1] 25℃에서 반쪽 전지의 표준 환원 전위

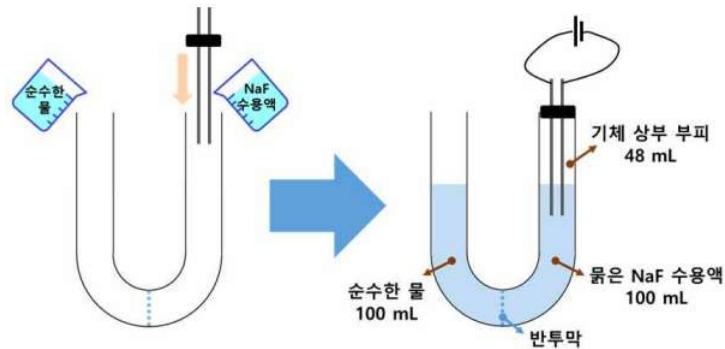


[그림 2] 물의 전기 분해 장치

아래와 같은 장치([그림 2] 참고)에 물을 채우고 충분한 전압을 걸어줄 수 있는 전원 장치를 연결하여 전기 분해를 수행하였다. 위의 [표 1]을 이용하여 아래의 물음에 답하시오. [서울대 2022]

- (1) (+)극과 (-)극에서 일어나는 pH 변화를 전극 인접 부위에 한정하여 설명하시오.
- (2) 25℃, 1.00atm 조건에서 18.0L의 기체가 만들어질 때, 소모된 물의 양은 얼마인지 제시하시오.
- (3) 위 [그림 2]의 질산칼륨 대신 NaI를 넣으면 NaI가 소진되기 전까지 (+)극과 (-)극에서 어떤 차이가 발생 하는지 서술하시오.

[Problem 17.9 – KAIST 2019 “그 문제”] 1atm에서, 아래와 같이 가운데가 이온을 투과시킬 수 없고 물은 투과시킬 수 있는 반투막으로 분리되어 있는 U자형 유리관이 있다. 이 유리관 왼쪽에는 순수한 물 100mL를, 오른쪽에는 묽은 NaF 수용액 100mL를 채웠다. 양쪽을 채운 직후에 오른쪽 유리관을 전극이 연결된 고무마개로 기체가 새어나가지 못하도록 막았으며, 이때 NaF 수용액 상부에 기체가 차지하고 있는 공간의 부피는 48mL로 측정되었다. (아래의 오른쪽 그림 참조). 모든 실험은 300K에서 진행되었다. 모든 기체는 이상 기체로 가정하며, 기체 상수는  $0.08\text{atmLmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ 이다.)



전압 2V로 3,860초 동안 0.2A의 전류를 흘려 준 이후에 충분한 시간이 흘렀을 때 유리관의 왼쪽과 오른쪽에 채워진 액체의 높이가 정확히 같았다. 전기화학 반응에 따른 수용액의 부피 변화는 무시하며, NaF는 수용액에서 모두 이온화된다고 가정하고, 처음 유리관의 오른쪽에 넣었던 NaF 수용액의 몰농도는 얼마였을지 구해보시오. (단, 패러데이 상수(F)는  $96,500\text{Cmol}^{-1}$ 로 계산하라.)