

과산화리튬의 제조

림영일, 윤준

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《우리의 과학연구사업은 자립적민족경제의 위력을 충분히 발휘하도록 하는데 이바지하는 과학연구사업으로 되여야 하며 과학연구성과들은 현실에 제때에 도입되여야 합니다.》

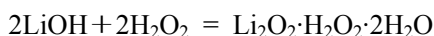
최근 세계적으로 산소발생체로서 금속의 과산화물들에 대한 연구가 활발하게 진행되고있다. 과산화리튬은 단위질량당 산소발생량이 많으며 대기중에서 탄산가스와의 반응성이 다른 알칼리금속의 과산화물보다 높다.[1-3] 과산화리튬을 산소발생체로 많이 리용하고있는 초산화칼리움(KO_2)에 첨가하여 그 활성을 높여주고 산소발생량과 탄산가스흡수 특성을 개선할수 있다. 그러므로 과산화리튬을 산소발생체로 리용하는것이 매우 효과적이다.

우리는 과산화리튬을 제조하기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

시약으로는 분석순의 수산화리튬, 무수에틸알콜, 과산화수소를 리용하였다.

과산화리튬의 합성반응식은 다음과 같다.



먼저 20g의 LiOH 를 250mL 둥근밀플라스크에 넣고 100mL의 무수에틸알콜을 넣어 1 500r/min의 속도로 교반하면서 현탁시켰다. 다음 얼음욕에서 랭각시키면서 30% H_2O_2 수용액을 적하하였다. 반응과정에 용액은 불투명해진다. 무수에틸알콜을 쓰는 원인은 반응하여 생긴 과산화리튬수화물을 침전시키기 위해서이다. 반응과정에 열이 발생하므로 온도를 일정하게 유지하는것이 매우 중요하다. 얻어진 침전물을 무수에틸알콜로 세척하고 15kPa에서 5h동안 진공탈수하여 연누런색의 분말을 얻었다.

얻어진 과산화리튬의 구조는 X선회절분석기(《Rigaku SmartLab》)로, 순도는 과망간산염적정법으로 분석하였다.

먼저 0℃의 증류수 100mL에 붓산을 넣어 포화시키고 1mol/L 류산 5mL를 넣어 산성화시켰다. 다음 0.200g의 과산화리튬을 풀고 0.1mol/L의 KMnO_4 용액으로 적정하였다. 이때 과망간산칼리움용액은 싱아산표준용액으로 표정하여 리용하였다.

Li_2O_2 의 순도(%)는 다음식으로 계산하였다.

$$\omega = \frac{C_K V_K M_{\text{Li}_2\text{O}_2}}{2\,000W} \times 100$$

여기서 C_K 는 KMnO_4 용액의 몰농도(mol/L), V_K 는 소비된 KMnO_4 용액의 체적(mL), W 는 시약의 질량(g)이다.

실험결과 및 해석

온도의 영향 온도에 따르는 과산화리튬합성반응의 열역학적량들을 화학계산프로그램 HSC Chemistry 5.1로 계산하였다.(표)

표. 온도에 따르는 과산화리튬합성반응의 열역학적량

$T/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\lg K$
0	-154.302	-81.744	-131.974	25.24
10	-134.753	-10.275	-131.844	24.324
20	-133.335	-5.35	-131.766	23.481
30	-131.994	-0.851	-131.736	22.701
40	-130.709	3.318	-131.748	21.978
50	-129.469	7.215	-131.801	21.306
60	-128.271	10.869	-131.892	20.681
70	-127.107	14.311	-132.018	20.098
80	-125.975	17.563	-132.177	19.552
90	-124.872	20.642	-132.368	19.041
100	-123.798	23.56	-132.59	18.562

표에서 보는바와 같이 온도가 높아질수록 ΔH 는 커지고 평형상수 K 는 작아지므로 거름률이 떨어진다. 또한 온도가 높아지면 과산화리튬이 반응기에 남아있는 물과 반응하여 분해된다. 이로부터 과산화리튬합성은 얼음욕에서 진행하는것이 가장 좋다.

LiOH 와 H_2O_2 의 물질량비가 1.2인 조건에서 온도에 따르는 과산화리튬의 거름률변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 반응온도가 0°C 일 때 거름률이 93.2%

로서 최대이며 그 이상에서는 감소하였다. 이것은 온도가 높아질수록 과산화리튬의 물과의 반응이 활발해지기때문이다. 이로부터 반응온도를 0°C 로 하는것이 가장 합리적이다.

LiOH 와 H_2O_2 물질량비의 영향 반응온도가 0°C 일 때 LiOH 와 H_2O_2 의 물질량비에 따르는 과산화리튬의 거름률변화는 그림 2와 같다.

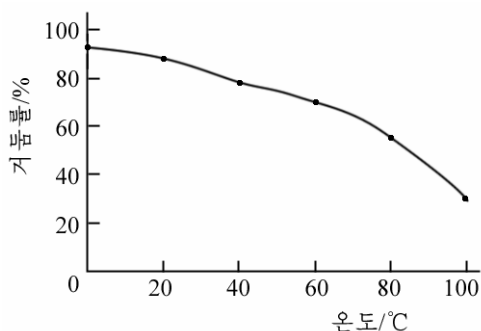


그림 1. 온도에 따르는 과산화리튬의 거름률변화

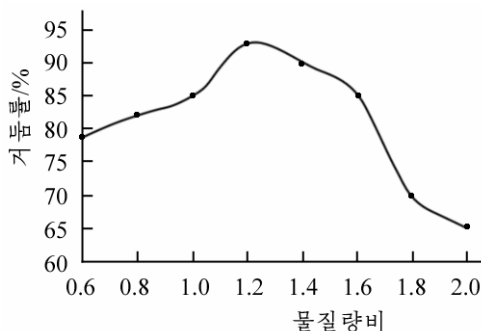


그림 2. LiOH 와 H_2O_2 의 물질량비에 따르는 과산화리튬의 거름률변화

그림 2에서 보는바와 같이 LiOH 와 H_2O_2 의 물질량비가 1.2일 때 거름률이 최대이며 그 이상에서는 감소하였다. 산화제로 과산화수소를 과잉량 넣어주면 반응속도도 빨라지고 거름률도 높아지지만 그 량이 너무 많으면 과산화수소수용액안에 있는 물과 반응하여 과산화리튬이 분해되어 수산화리튬으로 넘어간다. 따라서 합리적인 LiOH 와 H_2O_2 의 물질량비는 1.2이다.

맺 는 말

수산화리튬을 무수에틸알콜에 현탁시킨 다음 과산화수소수용액을 적하하는 방법으로 과산화리튬을 합성하였다. 반응온도가 0°C, LiOH와 H₂O₂의 물질량비가 1.2일 때 거름률이 93.2%로서 최대이다.

참 고 문 헌

- [1] 최창학 등; 무기화학, 김일성종합대학출판사, 244~248, 주체91(2002).
- [2] R. A. Nefedov et al.; Materials Science and Engineering, **112**, 1, 2016.
- [3] R. A. Nefedov et al.; MATEC Web of Conferences, **96**, 1, 2017.

주체108(2019)년 1월 5일 원고접수

Preparation of Lithium Peroxide

Rim Yong Il, Yun Jun

We synthesized lithium peroxide throughout the reaction of lithium hydroxide suspended in ethyl alcohol medium and aqueous solution of hydrogen peroxide. The optimum conditions are reaction temperature 0°C and molar ratio of LiOH and H₂O₂ 1.2. Then the reaction yield is 93.2%.

Key words: lithium peroxide, hydrogen peroxide, peroxide