

알카리연료전지를 리용한 과산화수소합성에 미치는 인자들의 영향

리미현, 김동수

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《에너지와 철강재, 화학제품, 식량문제를 비롯하여 현시기 경제강국건설에서 관건적 의의를 가지는 문제들을 과학기술적으로 해결하는데 주되는 힘을 넣어야 합니다.》

(《조선로동당 제7차대회에서 한 중앙위원회사업총화보고》 단행본 41페이지)

과산화수소는 환경보호에 유리한 산화제, 표백제로서 경공업과 의학, 축산, 잠업 등 인민경제의 여러 부문들에서 널리 쓰이는 화학제품이다.

세계적으로 공업적인 과산화수소생산방법은 주로 안트라키논법으로 되어있지만 이 방법은 조작단계가 복잡하고 환경을 오염시키는 등의 결함으로 하여 환경보호에 유리한 새로운 과산화수소합성방법에 대한 연구[2]가 심화되고있다.

연료전지를 리용한 과산화수소합성은 환경보호에 유리하고 장치와 조작이 간단하며 과산화수소합성과 동시에 전기에너지를 얻을수 있는 우점으로 하여 주목되고있다.[3]

우리는 알카리연료전지를 리용한 과산화수소합성에서 과산화수소의 농도와 전류밀도에 미치는 몇가지 인자들의 영향을 검토하여 과산화수소농도를 높이고 그 생성에 유리한 합리적인 연료전지반응기동작조건을 확립하였다.

실 험 방 법

실험에 리용한 과산화수소합성용 알카리연료전지반응기의 구조는 그림 1과 같다. 그림 1에서 음극은 활성탄(BET비표면적 $680\text{m}^2/\text{g}$, 립자크기 $40\mu\text{m}$ 이하)과 흑연분말(BET비표면적 $65\text{m}^2/\text{g}$, 립자크기 $40\mu\text{m}$ 이하), $\text{H}_2\text{PtCl}_6(10\text{mg}-\text{Pt}/\text{cm}^3)$ 용액으로 선행방법[1]과 같이 제조하였는데 이때 Pt/C촉매에서 Pt의 담지량은 $10\text{mg}/\text{cm}^2$ 이다.

양극은 활성탄:흑연=8:2(질량비)로 혼합하고 일정한 량의 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)현탁액을 첨가하여 박막화한 다음 발포니켈, 기체투과막, 양극막 순서로 겹쳐놓고 120°C 로 가열한 유압프레스에서 30MPa 의 압력으로 압착하여 제조하였다. 이 전극은 300°C 에서 30min 동안 소결한 후 실험에 리용하였다.

전해액으로는 0.05질량%의 에틸렌디아민테트라초산(EDTA)을 포함한 2mol/L 의 NaOH용액을, 이온

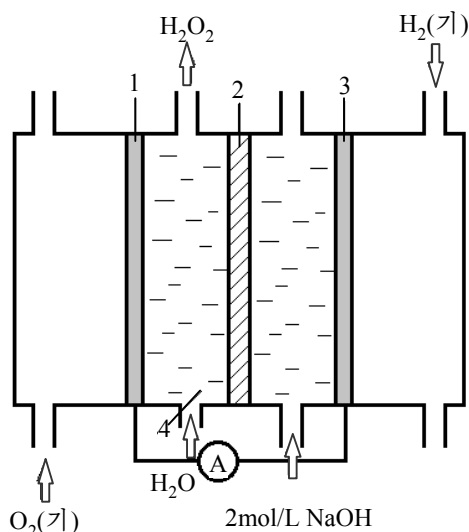


그림 1. 과산화수소합성용
알카리연료전지반응기의 구조
1-양극, 2-나피온막, 3-음극,
4-2mol/L NaOH전해액

교환막으로는 Nafion 1030(두께 $78\mu\text{m}$)을 리용하였다.

음극과 양극의 전극면적은 2cm^2 (원형), 양극실과 음극실의 전해액의 체적은 각각 3mL 이다. 실험은 25°C 의 항온욕조에서 진행하였다.

음극과 양극에 대한 수소와 산소의 공급속도는 각각 10mL/min 이며 일정한 압력을 보장하였다. 과산화수소합성은 음극과 양극을 단락시켜 진행하였으며 일정한 시간 반응시킨 다음 합성된 과산화수소의 농도를 과망간산칼리염적정법으로 결정하였다.

실험결과 및 고찰

과산화수소농도에 미치는 알카리연료전지전해액농도의 영향 NaOH전해액의 농도를 변화시키면서 알카리연료전지반응기로 합성한 과산화수소의 농도를 측정하였다.(그림 2)

그림 2에서 보는바와 같이 전해액의 농도가 증가할수록 과산화수소의 농도가 증가하다가 2mol/L 이상의 전해액농도에서는 과산화수소의 농도가 거의 변하지 않으며 3mol/L 이상에서는 약간씩 감소하였다. 이것은 전해액농도가 커지면 액저항은 작아지지만 과산화수소의 안정성이 낮아지기때문이다. 이로부터 전해액 농도를 2mol/L 로 하는것이 적합하다는것을 알수 있다.

전류밀도에 미치는 음극액흐름의 영향 알카리연료전지반응기에서 과산화수소를 합성할 때 반응시간이 길어짐에 따라 단락전류밀도는 감소하며 연료전지반응기에서 음극액의 량이 줄어드는 현상이 나타난다. 이것은 알카리연료전지반응기에서의 과산화수소합성반응물립새와 관련된다.

알카리연료전지반응기에서 과산화수소를 합성할 때 양극과 음극에서는 다음과 같은 반응들이 진행된다.



음극에서 생성된 나트륨양이온은 나피온막을 통하여 양극으로 이동하여 양극반응에 참가한다. 이때 음극으로부터 전해질막을 통하여 양극쪽으로 이동하는 나트륨이온 1개당 6개의 물분자가 배위되어 함께 이동하므로 반응이 진행됨에 따라 음극실에서는 전해액량이 줄어들고 양극에서는 전해액량이 증가한다.

또한 양극으로 넘어가는 전해액속의 전해질농도를 계산해보면 대략 11mol/L 이상이며 따라서 반응시간이 길어짐에 따라 음극실의 전해액농도는 감소되어 액저항이 커지게 된다. 결과 전류밀도가 감소하게 된다.

이로부터 전류밀도감소를 막기 위해서는 음극액을 일정한 속도로 흘려보내야 한다는 것을 알수 있다.

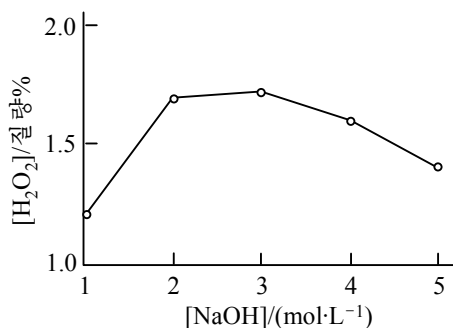


그림 2. NaOH전해액농도에 따르는 과산화수소농도(반응시간 2h)

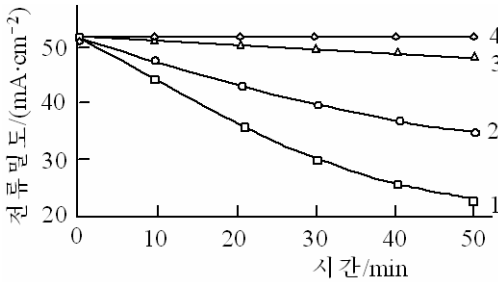


그림 3. 반응시간에 따르는 전류밀도
1-4는 음극액흐름속도가 각각
0, 0.5, 1.0, 1.5mL/min인 경우

그림 4에서 보는바와 같이 반응시간 4h까지는 전류밀도가 일정하게 유지되지만 그 이상에서는 반응시간이 길어짐에 따라 전류밀도가 감소하였다.

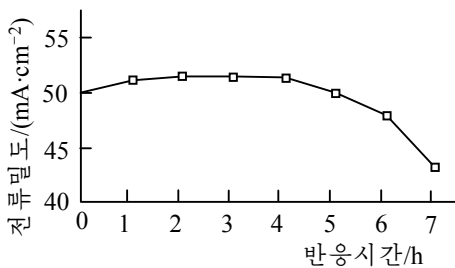
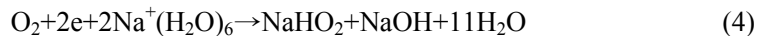


그림 4. 반응시간에 따르는 전류밀도변화
음극액흐름속도:1.5mL/min

이때 반응시간에 따르는 전극포텐셜들을 측정해보면(그림 5) 음극포텐셜은 일정하게 유지되지만 양극포텐셜은 반응시간 4h이상에서 시간이 지남에 따라 점점 음성쪽으로 이동하였다. 즉 전류밀도의 감소는 양극과 관련된다고 보아야 할것이다.

양극포텐셜이 반응시간이 증가함에 따라 변하는것은 양극액의 농도변화와 관련된다. Na^+ 1개가 나피온막을 통하여 양극실로 이동해올 때 6개의 물분자가 배위되어 함께 이동해오는것과 양극반응 (1)을 고려하면 양극에서의 반응과정을 다음의 반응식으로 나타낼수 있다.



양극에서 생성되는 액에서의 NaHO_2 과 NaOH 의 농도를 반응식 (4)에 의하여 이론적으로 계산하면 둘다 4.3mol/L로서 처음전해액의 농도보다 크며 즉 양극액의 농도는 반응시간이 길어짐에 따라 증가하게 된다. 양극액의 농도가 증가하면 생성된 NaHO_2 이 불안정해지면서 양극결면에서 Na_2O_2 로 넘어가 양극에서의 산소환원반응을 억제시킨다. 이것은 전류밀도의 감소를 일으킨다. 따라서 양극액의 농도증가를 막기 위해 물을 보충해주는것이 필요하다. 양극으로의 물의 흐름속도를 변화시키면서 전류밀도변화를 검토해보면 흐름속도가 0.7mL/min일 때 전류밀도가 52mA/cm²로 일정하게 유지되었다.

음극액흐름의 영향을 검토하기 위하여 전해액의 흐름속도를 변화시키면서 반응시간에 따르는 전류밀도를 측정하였다.(그림 3)

그림 3에서 보는바와 같이 음극액흐름속도를 1.5mL/min으로 할 때 반응시간이 50min까지 증가하는 동안 전류밀도가 일정하게 유지되었다.

전류밀도에 미치는 양극액농도의 영향 음극액흐름속도를 1.5mL/min로 일정하게 하고 반응시간을 증가시키면서 반응시간에 따르는 전류밀도변화를 측정한 결과는 그림 4와 같다.

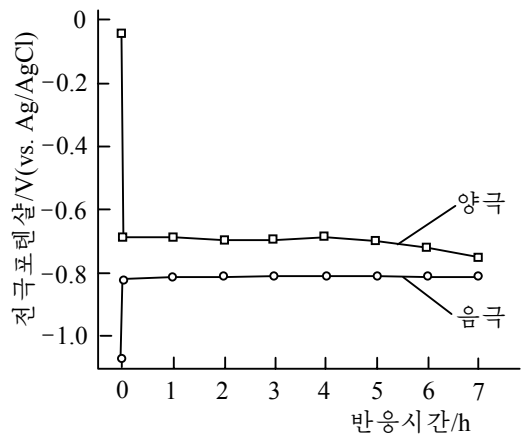


그림 5. 반응시간에 따르는 전극포텐셜변화
음극액흐름속도:1.5mL/min

과산화수소농도에 미치는 반응시간의 영향 알카리연료전지법에 의한 과산화수소의 합성에서 과산화수소의 농도에 미치는 반응시간의 영향을 검토하였다.(그림 6)

그림 6에서 보는바와 같이 반응시간 6h까지는 과산화수소의 농도가 시간에 따라 증가하였지만 6h 이상에서는 과산화수소의 농도가 증가하지 않고 3.5 질량%로 일정하였다.

반응시작전에 양극실에 채운 전해액속에서는 반응이 진행됨에 따라 과산화수소가 생성되면서 과산화수소의 농도가 령으로부터 증가하는 동시에 전해액의 체적이 증가하게 된다. 이렇게 생성된 과산화수소의 희석과 증가된 전해액의 류출로 하여 양극실전해액에서의 과산화수소의 농도는 증가하게 된다. 그러나 우에서 서술한바와 같이 반응시간이 길어짐에 따라 양극액속에서 과산화수소의 농도가 증가하면서 과산화수소의 안정성이 떨어지므로 과산화수소농도는 포화에 이르게 되는데 이때의 농도가 바로 생성되는 과산화수소의 농도라고 볼수 있다.

과산화수소의 농도가 포화에 이르는 시간은 생성되는 과산화수소의 농도, 양극실의 체적, 전류밀도와 전류효률에 따라 서로 다르다. 양극실의 체적이 작을수록, 전류밀도와 전류효률이 클수록 과산화수소의 농도가 포화에 이르는 시간은 짧다.

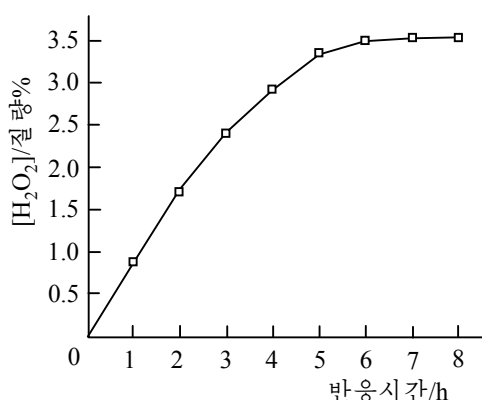


그림 6. 반응시간에 따르는 과산화수소의 농도변화

음극; Pt/C촉매전극, 양극; 활성탄:흑연=8:2 (질량비), PTFE함량 10질량%

맺는 말

알카리연료전지에 의한 과산화수소합성에 미치는 몇가지 인자들의 영향을 검토하였다.

전해액 NaOH용액의 최적농도는 2mol/L이며 음극액과 양극액을 흐름식으로 하면 전류밀도의 감소를 억제하고 과산화수소의 생산성을 높일수 있다. 이때 음극에로의 2mol/L NaOH 용액의 흐름속도는 1.5mL/min이고 양극에로의 물흐름속도는 0.7mL/min이다. 우와 같은 조건에서 합성한 과산화수소의 농도는 3.5질량%이다.

참고 문헌

- [1] 리미현 등 경공업과학, 2, 24, 주체101(2012).
- [2] Ichiro Yamanaka; Journal of the Japan Petroleum Institute, 57, 6, 237, 2014.
- [3] R. P. Willyam; Chem. Electro. Chem, 2, 714, 2015.

주체108(2019)년 1월 5일 원고접수

Effects of Factors on Synthesis of Hydrogen Peroxide by Using Alkaline Fuel Cell

Ri Mi Hyon, Kim Tong Su

We investigated the effects of some factors on synthesis of hydrogen peroxide by using alkaline fuel cell. The suitable concentration of NaOH aqueous solution is 2mol/L and flows of anode and cathode electrolyte inhibit the decrease of the current density and raise the H₂O₂ productivity. Then the flow rates of 2mol/L NaOH aqueous solution and water are 1.5 and 0.7mL/min, respectively.

Key words: hydrogen peroxide, alkaline fuel cell