

알카리연료전지반응기에 의한 과산화수소의 전기 화학적합성에 미치는 PANI-AC의 영향

리 미 현

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

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

H_2O_2 은 팔프공업, 표백, 소독, 화학제품합성, 식료공업 등에서 광범히 리용된다. 현재 H_2O_2 의 합성방법에는 수소와 산소로부터의 직접합성법, 전기화학법, 안트라키논법 등 여러가지가 있는데 공업화된 방법은 안트라키논법이다.[1] 그러나 이 방법은 여러 단계의 생산공정이 복잡하고 에너지소비가 큰 결함을 가지고있다. 연료전지반응기에 의한 H_2O_2 의 합성은 안트라키논법에 비하여 생산공정이 간단하고 동시에 에너지를 생산할수 있는것으로 하여 주목을 끌고있다.[2]

현재 폴리아닐린(PANI)과 활성탄(AC)과의 혼합물(PANI-AC)의 열분해생성물이 산소환원반응(ORR)과 관계가 있는것으로 하여 연료전지용양극촉매제조에 리용되고있다.[3] 그러나 PANI-AC를 H_2O_2 합성용산소전극에 리용한 연구결과는 발표된것이 없다.

우리는 알카리연료전지반응기에 의한 H_2O_2 의 전기화학적합성에 미치는 PANI-AC의 영향을 평가하였다.

실험 방법

전극 및 전해액의 제조 Pt/C음극은 선행연구[4]에서와 같은 방법으로 제조하였는데 Pt 함량은 $4mg/cm^2$ 이다.

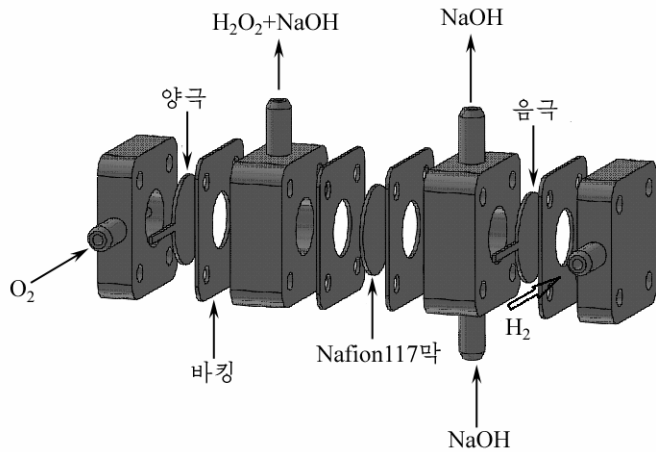
양극은 다음과 같은 방법으로 제조하였다.

먼저 아닐린염산염 $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ 1g을 탈이온수에 용해시키고 여기에 일정한 량의 AC(비표면적 $800m^2/g$)를 현탁시킨 다음 충분히 교반하였다. 온도를 $0 \sim 5^\circ C$ 로 유지하고 교반하면서 과류산암모니움 $(NH_4)_2S_2O_8$ 1g을 찬 탈이온수에 용해시킨 용액을 적하하였다. 12h 동안 반응시킨 후 리과하고 탈이온수와 에타놀로 여러번 세척하였다. 다음 PANI-AC를 진공건조로에서 충분히 건조시킨 후 40질량% 되게 아세틸렌흑(AB)을 첨가하여 균일하게 혼합하였다. 여기에 60질량%의 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)현탁액을 15질량% 되게 첨가하고 두께가 0.1mm인 막을 제조하였다. 이것으로 음극제조와 같은 방법으로 양극(PANI-AC-AB)을 제조하였다.

전해액은 NaOH를 탈이온수에 용해(2mol/L)시켜 리용하였다.

알카리연료전지반응기의 구조 및 H_2O_2 농도측정 H_2O_2 합성용알카리연료전지반응기의 구조는 그림 1과 같다.

음극은 Pt/C촉매전극, 격막은 Nafion117막, 양극은 PANI-AC-AB전극이다. 음극과 양극에는 1atm의 H_2 과 O_2 를 20mL/min의 속도로 각각 공급한다. 음극과 양극의 작업면적은 $2cm^2$ 이며 전해액체적은 3mL이다. 음극액의 흐름속도는 15mL/h이다.

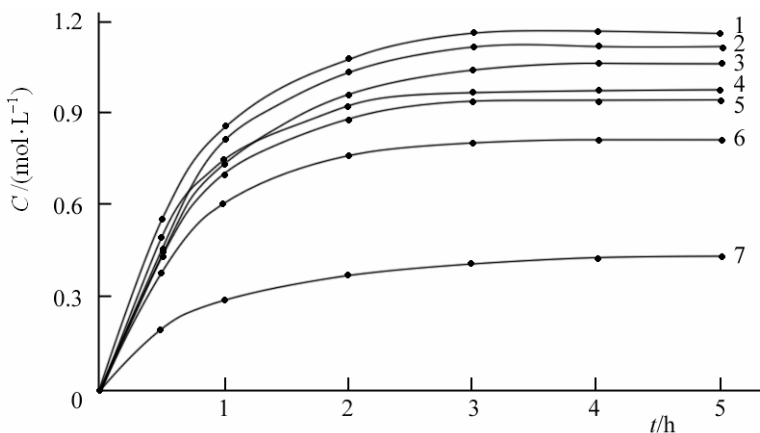
그림 1. H_2O_2 합성용 알카리연료전지반응기의 구조

연료전지반응기의 전류는 단락조건에서 측정하였다. 합성된 H_2O_2 을 포함한 양극액은 양극실에서 넘쳐 흘러나온다.

H_2O_2 의 농도는 H_2SO_4 으로 양극액을 산성용액으로 변화시킨 후 과망간산칼리움적정법으로 결정하였다.

실험결과 및 고찰

열처리온도의 영향 AC, PANI-AC를 각이한 온도의 N_2 분위기에서 열처리한것으로 알카리연료전지의 양극을 제조하고 시간에 따르는 H_2O_2 의 농도변화를 고찰한 결과는 그림 2와 같다.

그림 2. 시간에 따르는 H_2O_2 농도변화

1, 2, 4-6은 열처리온도가 각각 723, 573, 873, 473, 1 023K인 경우, 3은 AC전극, 7은 열처리하지 않은 경우
측정온도: 25°C, 음극: Pt/C전극, 전해액: 2mol/L NaOH수용액

그림 2에서 보는바와 같이 시간에 따라 H_2O_2 의 농도가 증가하며 3h후에 거의 일정해진다. 열처리하지 않은 PANI-AC-AB전극과 473, 873, 1 023K에서 1h동안 열처리한 PANI-AC-AB전극은 AC전극보다 H_2O_2 생성량이 적지만 573, 723K에서 열처리한 PANI-AC-AB전극은 AC전극보다 H_2O_2 생성량이 더 많다. 특히 열처리온도가 723K일 때 3h후 합성

된 H_2O_2 의 농도는 1.16mol/L 로서 H_2O_2 생성량이 제일 많다.

열처리온도에 따르는 알카리연료전지의 양극전류밀도(i) 및 전류효율(CE)변화는 그림 3과 같다.

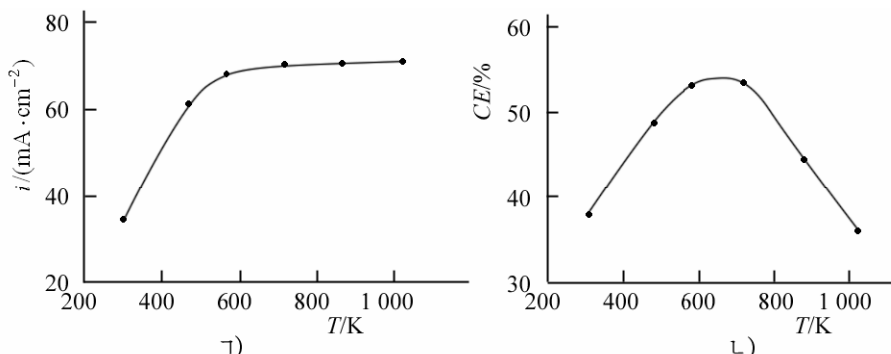


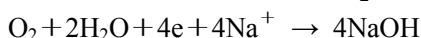
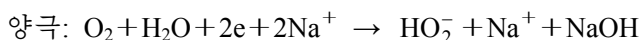
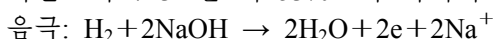
그림 3. 열처리온도에 따르는 양극전류밀도(1)) 및 전류효율(2))변화

측정 온도: 25°C , 반응시간 3h, 음극: Pt/C전극, 전해액: 2mol/L NaOH수용액

$CE(\%)$ 는 생성된 H_2O_2 의 물질량수 $R_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 과 충전기량 Q 로부터 다음식으로 계산하였다.

$$CE = \frac{2 \times R_{\text{H}_2\text{O}_2} \times 96\,500}{Q} \times 100$$

그림 3의 1)에서 보는바와 같이 i 는 $473 \sim 723\text{K}$ 에서는 증가하고 $723 \sim 873\text{K}$ 에서는 변하지 않으며 873K 이상에서는 다시 증가한다. 또한 그림 3의 2)에서 보는바와 같이 CE 는 열처리온도가 723K 일 때 53% 로서 최대이다. 이것은 전극반응식으로부터 설명할 수 있다.



열처리온도가 높아짐에 따라 양극에서 2전자반응에 대한 선택성이 높아져 i 와 CE 가 증가하게 된다. 그러나 873K 이상에서는 2전자반응보다 4전자반응이 더 우세하게 진행되어 H_2O_2 생성능력이 약화되기때문에 i 가 증가하여도 CE 는 감소하게 된다.

AC+VGCF전극의 H_2O_2 합성에 대한 AC의 열처리온도의 영향을 평가한 결과로부터 열린회로전압(OCV)과 i 는 열처리온도에 관계없이 거의 일정하며 H_2O_2 의 형성속도와 CE 는 873K 이상에서 약간 감소한다는 것을 알 수 있다.[5] 즉 PANI-AC-AB전극의 열처리온도에 따르는 특성변화는 PANI와 관련된다고 볼 수 있다.

따라서 H_2O_2 합성용 알카리연료전지의 양극재료로 PANI-AC를 리용하는 경우 723K 에서 열처리하는 것이 합리적이다.

PANI함량의 영향 반응시간 3h후 PANI함량에 따르는 H_2O_2 농도변화는 그림 4와 같다. 이때 PANI-AC는 723K 에서 열처리하였다.

그림 4에서 보는바와 같이 PANI함량이 증가할 때 H_2O_2 의 농도는 서서히 증가하다가

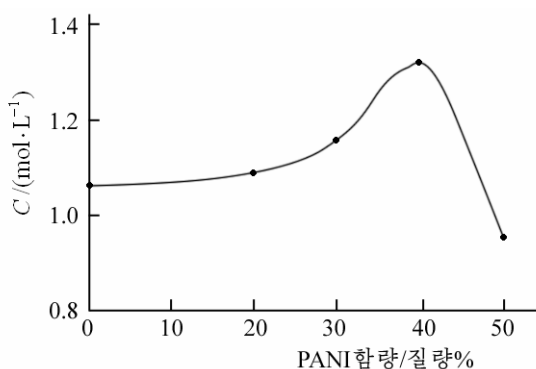


그림 4. PANI함량에 따르는 H_2O_2 농도변화

측정 온도: 25°C , 음극: Pt/C전극, 전해액: 2mol/L NaOH 수용액, 양극: PANI-AC-AB(AB함량 40질량%)

40질량%일 때 1.31mol/L로서 최대이다.

PANI함량에 따르는 전류밀도와 전류효율변화는 그림 5와 같다.

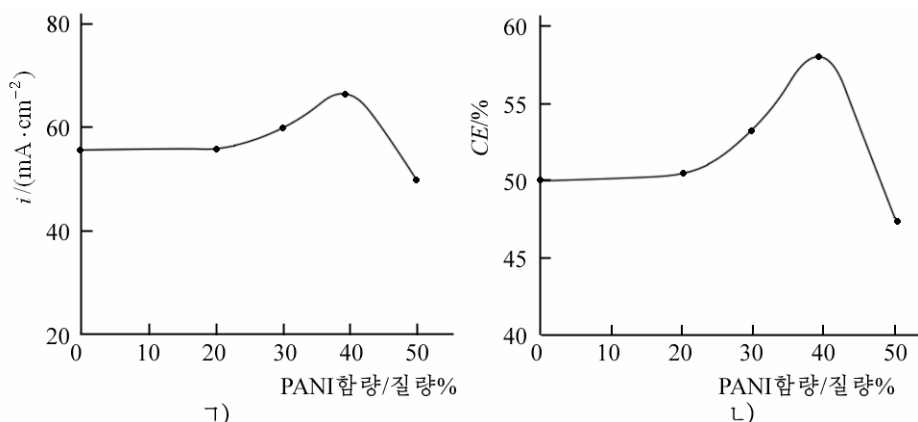


그림 5. PANI함량에 따르는 전류밀도(Γ)와 전류효율(L)변화
측정온도: 25°C, 반응시간: 3h, 음극: Pt/C전극, 전해액: 2mol/L NaOH수용액,
양극: PANI-AC-AB(AB함량 40질량%)

그림 5에서 보는바와 같이 PANI함량이 40질량%일 때 전류밀도와 전류효율이 제일 높다. PANI함량이 H₂O₂생성량에 영향을 미치는것은 PANI속에 포함되어있는 *p*-키논디이민기와 아닐리노기들의 역할과 관련된다고 볼수 있다.

일반적으로 폐놀기에서 산소가 HO₂⁻으로 환원되고 이것이 다시 H₂O₂로 넘어간다. 또한 키논기에서는 키논이 먼저 키논라디칼음이온으로 환원되며 이 라디칼이 산소를 H₂O₂로 넘어갈수 있는 과산화라디칼음이온 O₂⁻으로 환원시킨다. 양극표면에 폐놀기와 키논기가 있으면 H₂O₂합성이 촉진된다. 따라서 H₂O₂합성용전극표면우에 이러한 기능단들을 수식하는것이 좋다.

PANI의 구조[6]는 그림 6과 같다.

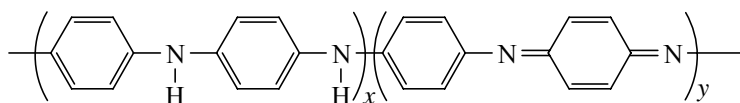


그림 6. PANI의 구조

PANI가 H₂O₂생성량에 영향을 미치는것은 PANI분자안에 있는 아닐리노기와 키논디이민기들이 폐놀기나 키논기와 유사한 작용을 할수 있기때문이다. 또한 PANI함량이 증가하면 활성탄표면에서 H₂O₂합성을 촉진시키는 활성점들이 많아지면서 H₂O₂의 농도를 높일수 있다. 그러나 PANI의 함량이 지나치게 높으면(40질량%이상) PANI-AC의 비표면적이 감소되어 H₂O₂의 농도 및 전류밀도, 전류효율이 감소되게 된다.

따라서 적합한 PANI함량은 40질량%이다.

맺는 말

N₂분위기, 723K에서 1h동안 열처리한 PANI-AC-AB전극이 H₂O₂합성에 제일 좋으며 PANI함량이 40질량%일 때 H₂O₂생성량이 제일 많다. PANI-AC-AB전극을 리용한 알카리연료전지반응기에서 합성된 H₂O₂의 농도는 1.31mol/L이며 전류효율은 57.7%이다.

참 고 문 헌

- [1] Zitian Guo et al.; Applied Catalysis, A 401, 163, 2011.
- [2] Ichiro Yamanaka; Catal. Surv. Asia, 12, 78, 2008.
- [3] K. L. More et al.; Science, 332, 443, 2011.
- [4] M. G. Hosseini et al.; Applied Surface Science, 345, 223, 2015.
- [5] Ichiro Yamanaka et al.; Journal of Physical Chemistry, C 116, 4572, 2012.
- [6] C. Paula et al.; Polymer, 43, 5493, 2002.

주체109(2020)년 4월 5일 원고접수

Effect of PANI—AC on Electrochemical Synthesis of Hydrogen Peroxide by Alkaline Fuel Cell Reactor

Ri Mi Hyon

We use Pt/C electrode as the anode, 40wt% PANI—AC—AB electrode heat-treated at 723K for 1h in N₂ atmosphere as the cathode and 2mol/L NaOH aqueous solution as the electrolyte for the fuel cell. If it is reacted in the fuel cell reactor for 3h, the concentration of H₂O₂ is 1.31mol/L and the current efficiency is 57.7%.

Keywords: polyaniline, hydrogen peroxide, fuel cell