

알카리연료전지를 리용한 과산화수소합성에 미치는 양극재료의 영향

김동수, 리미현

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《전력소비를 줄이고 공해를 없애는 방향에서 화학공업의 기술개건을 다그치며 국내자원에 의거하는 새로운 화학제품생산기지들을 전망성있게 건설하여야 합니다.》

과산화수소는 환경오염이 없는 산화제, 화학표백제로서 화학공업은 물론 종이공업, 섬유공업, 식료공업, 화장품공업 등 리용분야가 대단히 넓다.[1]

이러한 과산화수소를 합성하는 방법에는 여러가지가 있는데 현재 연료전지에 의한 과산화수소생산은 조작이 간편하고 원가가 적게 들며 전기에너지를 동시에 생산할수 있는 우점으로 하여 세계적으로 많이 연구되고있다.[2, 3]

이로부터 우리는 알카리연료전지에 의한 과산화수소합성에서 양극재료의 영향에 대하여 고찰하였다.

실 험 방 법

1) 음극 및 양극의 제조

Pt/C음극제조 먼저 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)을 8 : 2(질량비)로 되게 혼합한 다음 여기에 적당한 량의 탈이온수를 넣고 촉매출발재료인 $\text{H}_2\text{PtCl}_6(10\text{mg}-\text{Pt}/\text{cm}^3)$ 용액을 Pt/C촉매분말에서 Pt의 량이 10질량% 되게 취하여 교반하면서 적하하였다.

Na_2CO_3 용액으로 반응용액의 pH를 7로 맞춘 후 반응용액의 온도를 60°C 로 보장하였다. 환원제인 HCOONa 를 리론량의 1.5배 되게 취하여 적당한 량의 탈이온수에 용해시킨 다음 pH와 온도를 일정하게 유지하면서 적하하였다. 다음 Cl^- 이 검출되지 않을 때까지 탈이온수로 려과세척한 후 80°C 에서 진공건조시켜 Pt/C촉매분말을 얻었다.

여기에 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)의 함량이 10질량% 되게 PTFE현탁액을 첨가하고 로라로 두께가 0.1mm 되게 얇은 막으로 만든 다음 발포니켈, 기체투과막, Pt/C촉매막 순서로 겹쳐놓고 120°C 로 가열한 유압프레스에서 300MPa 의 압력으로 압착하여 전극을 제조하였다. 다음 이 전극을 300°C 에서 30min동안 소결한 후 실험에 리용하였다.

양극제조 먼저 여러가지 탄소재료(활성탄, 그라펜, 탄소종이, VulcanXC-72 등) 및 촉매분말재료와 흑연분말(BET비표면적 $65\text{m}^2/\text{g}$, 립자크기 $40\mu\text{m}$ 이하)을 일정한 질량비로 혼합하였다. 여기에 PTFE현탁액을 일정한 량 첨가하고 로라로 두께가 0.1mm 되게 얇은 막으로 만든 다음 발포니켈, 기체투과막, 양극막순서로 겹쳐놓고 앞에서와 같은 방법으로 전극을 제조하였다.

2) 알카리연료전지형반응기의 제작

과산화수소합성용 알카리연료전지형반응기의 구조는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 과산화수소합성용 알카리연료전지형반응기는 음극, 전해액, 이온교환막, 전해액, 양극으로 구성되어있으며 전해액은 이온교환막에 의하여 갈라져있다. 음극으로는 앞에서 제조한 Pt/C전극을, 전해액으로는 0.05질량%의 EDTA를 포함한 2mol/L의 NaOH용액을, 이온교환막으로는 Nafion1030(두께 78 μ m)막을, 양극으로는 각이한 탄소재료로 제조한 전극을 리용하였다.

음극과 양극의 전극면적은 2cm²(원형), 양극실과 음극실의 전해액의 체적은 각각 3mL이며 음극실에는 1.5mL/min의 속도로 2mol/L NaOH용액을, 양극실에는 0.7mL/min의 속도로 H₂O를 흘려보냈다. 실험은 25°C의 항온욕조에서 진행하였다.

과산화수소합성용 알카리연료전지에 공급되는 수소와 산소는 물을 전기분해하여 얻은 수소와 산소인데 각각 실리카겔탑을 거쳐 수소는 우로부터, 산소는 아래로부터 공급하였으며 수소와 산소의 흐름속도는 10mL/min이었다.

실험은 대기압조건에서 수소와 산소를 알카리연료전지형반응기에 공급하면서 음극과 양극을 단락시켜 진행하였으며 합성된 과산화수소의 농도는 파망간산염적정법으로 결정하였다.

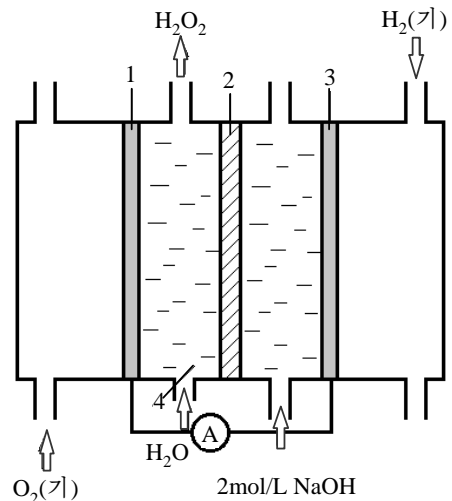


그림 1. 과산화수소합성용 알카리연료전지형반응기의 구조

1-양극, 2-Nafion막, 3-음극,
4-2mol/L NaOH전해액

실험결과 및 해석

PTFE함량의 영향 과산화수소의 농도에 미치는 PTFE함량의 영향을 검토하기 위하여 PTFE 함량을 양극막 총질량의 5, 10, 15, 20, 25질량%로 변화시키면서 과산화수소의 농도를 측정하였다. 이때 양극막의 조성은 활성탄 : 흑연=8 : 2(질량비)였으며 6h동안 반응시킨 후 과산화수소의 농도를 결정하였다.(그림 2)

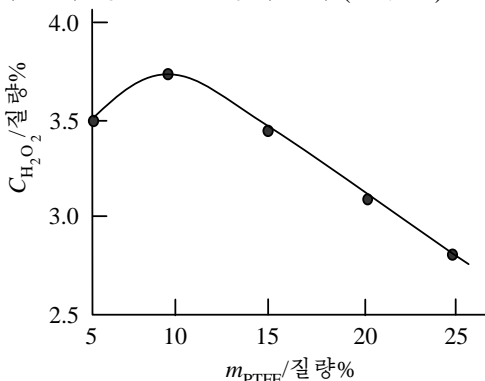


그림 2. PTFE함량에 따르는 과산화수소의 농도

그림 2에서 보는바와 같이 PTFE함량이 10 질량%일 때 합성된 과산화수소의 농도가 가장 높았다.

PTFE는 전기공업에서 절착제로 많이 리용되는데 이것은 산이나 알카리 등에 매우 안정하며 열안정성도 좋다. 그러나 PTFE자체가 절연물질이므로 최대한 적게 첨가하여야 한다. 양극막을 제조할 때 PTFE함량이 5질량%이하에서는 전극활성물질들의 결착이 나빠 접촉저항으로 인한 내부저항이 커지게 된다.

또한 PTFE를 15질량%이상으로 첨가하면 결착은 잘되지만 막의 전도성이 떨어져 전극 내부저항으로 인한 전류밀도의 감소가 초래된다. 또한 PTFE함량이 높으면 PTFE가 과산화 수소생성반응의 활성점들을 뒤덮어 과산화수소의 농도제고에 부정적인 영향을 주게 된다. 이러한 실험결과로부터 양극막을 제조할 때 PTFE함량을 10질량%로 하는것이 가장 좋으므로 이 조건에서 다른 인자들의 영향을 검토하였다.

탄소재료의 종류 및 함량(배합비)의 영향 알카리연료전지에 의한 과산화수소의 합성에 적합한 탄소재료와 그 합리적인 배합비를 확정하기 위하여 탄소재료로서 활성탄(BET비표면적 $680\text{m}^2/\text{g}$, 립자크기 $40\mu\text{m}$ 이하), 그라펜(BET비표면적 $1\,200\text{m}^2/\text{g}$, 립자크기 $10\mu\text{m}$ 이하), 탄소종이, VulcanXC-72(BET비표면적 $250\text{m}^2/\text{g}$, 립자크기 $10\mu\text{m}$ 이하)를 선택하고 흑연(BET비표면적 $65\text{m}^2/\text{g}$, 립자크기 $40\mu\text{m}$ 이하)과 각이한 배합비로 혼합한 다음 양극막을 제조하여 양극으로 리용하였으며 이때 반응시간은 6h로 하였다.

각이한 탄소재료의 배합비에 따르는 과산화수소의 농도변화는 그림 3과 같다.

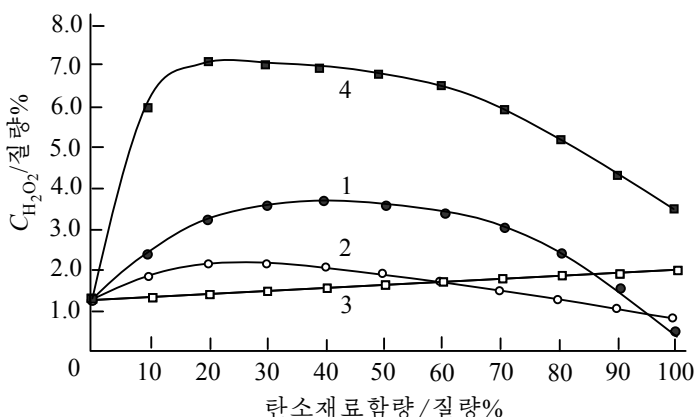


그림 3. 각이한 탄소재료의 배합비에 따르는 과산화수소의 농도변화

1-활성탄, 2-그라펜, 3-탄소종이, 4-VulcanXC-72

그림 3에서 보는데와 같이 탄소재료의 종류에 따라 생성된 과산화수소의 농도가 각이 하며 합성된 과산화수소의 농도가 최대가 되는 배합비도 각이하다. 이것은 합성된 과산화수소의 농도가 탄소재료 그자체의 특성에 관계되기때문이라고 볼수 있다.

그림 3의 곡선 1에서 흑연과 활성탄의 질량비가 6 : 4일 때 과산화수소의 농도는 3.7 질량%였다. 활성탄은 내부에 $-\text{COOH}$ 또는 $-\text{OH}$ 등과 같은 기능단들을 가지고있는것으로 하여 산소환원반응에 대하여 촉매작용을 하는것으로 알려져있다. 활성탄을 리용한 전극은 다른 탄소재료를 리용한 전극보다 전류밀도는 크지만($50\text{mA}/\text{cm}^2$) 합성된 과산화수소의 농도는 그리 높지 못하다. 이것은 활성탄이 산소를 환원시켜 과산화수소를 합성하는 2전자반응보다 물을 합성하는 4전자반응에 대한 촉매작용이 더 세기때문이다.

이러한 현상은 그라펜을 리용한 전극에서도 찾아볼수 있다.(그림 3의 곡선 2) 그라펜은 좋은 전지용재료이지만 활성탄과 마찬가지로 산소를 환원시켜 물을 합성하는 반응에 대한 촉매작용이 강하다.

그림 3의 곡선 3으로부터 탄소종이 역시 과산화수소합성용 탄소재료로 적합하지 않다는것을 알수 있다. 탄소종이는 전도성이 좋고 화학적으로 안정한 탄소재료이지만 비표면적이 작고 기공의 크기가 매우 크므로 산소환원반응에 대한 촉매작용이 뚜렷하지 못하다.

그림 3의 곡선 4에서 보는바와 같이 탄소재료로 VulcanXC-72를 리용한 전극에서는 흑연과 VulcanXC-72를 8 : 2의 질량비로 혼합한 경우 합성된 과산화수소의 농도는 6.8질량%로서 다른 탄소재료를 리용한 경우보다 훨씬 높았다. VulcanXC-72는 전도성탄소재료로서 연료전지분야에서 담체로 많이 리용되는 탄소재료이다. 산소환원반응은 기체(산소), 액체(전해질), 고체(촉매)의 3상경계에서 진행되는 반응이므로 다른 탄소재료들에 비하여 소수성인 VulcanXC-72를 리용하면 산소환원반응에 유리한 3상경계를 보장할수 있다. 또한 VulcanXC-72를 리용한 전극은 전류밀도는 활성탄을 리용한 전극보다 낮지만($40\text{mA}/\text{cm}^2$) 산소를 환원하여 과산화수소를 합성하는 2전자반응에 대한 선택성이 높다. 따라서 생성되는 과산화수소의 농도가 높다.

이로부터 과산화수소합성용 촉매담체로 VulcanXC-72를 리용하면 과산화수소의 농도 제고에 유리하며 최적배합비는 흑연 : VulcanXC-72=8 : 2(질량비)라는것을 알수 있다.

맺 는 말

- 1) 알카리연료전지에 의한 과산화수소합성용 양극막제조에서 가장 적합한 PTFE함량은 10질량%이다.
- 2) 알카리연료전지에 의한 과산화수소합성에 적합한 탄소재료는 전도성이 좋은 소수성재료인 VulcanXC-72이다.
- 3) 탄소재료로 VulcanXC-72를 리용할 때 최적배합비는 흑연 : VulcanXC-72=8 : 2(질량비)이며 이때 과산화수소의 농도는 6.8질량%이다.

참 고 문 헌

- [1] 김만수; 과산화수소, 과학백과사전출판사, 3~96, 1984.
- [2] Ichiro Yamanaka; Journal of the Japan Petroleum Institute, 57, 6, 237, 2014.
- [3] R. P. Willyam; ChemElectroChem, 2, 714, 2015.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

Effect of the Cathode Material on the Synthesis of Hydrogen Peroxide by Using Alkali Fuel Cell

Kim Tong Su, Ri Mi Hyon

We studied the effect of the cathode material on the synthesis of hydrogen peroxide by using alkali fuel cell. We synthesized hydrogen peroxide solution of 6.8wt% in the alkali fuel cell using cathode material that consisted of the cathode active material(graphite : Vulcan XC-72=8 : 2) and the binding medium(10wt% PTFE).

Key words: cathode material, alkali fuel cell