

고분자 전해질을 이용한 전기분해식 오존 발생에 관한 연구

박중은, 이주봉*, 이홍기**, 박수길
 충북대학교 공업화학과, 남경(주)*, 우석대 화학공학과**

Study of Electrolysis Ozone Generator Using Polymer Electrolyte

Jong-Eun Park, Ju-Bong Lee*, Hong-Ki Lee**, Soo-Gil Park.

Dept of Ind Chem Eng, Chungbuk National Univ. Nakyung(Co)*, Dept of Chem Eng, Woosuk Univ

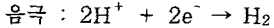
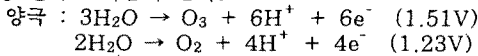
Abstract - The application of ozone solid polymer electrolyte or Membrel water electrolysis cells with PbO₂ anodes for anodic generation of ozone in electrolyte-free water is reported. Maximum yields were obtained at a temperature of 25°C-30°C and current density of about 1A/cm². The current efficiency was not found to depend on ozone concentration in the feed water. exclusive transference of electric current by protons absence of convection in the electrolyte and high oxygen oversaturation in the vicinity of electrode

두께로 캐스팅하여 상전이법을 이용하여 전극을 제조하고 80°C 진공오븐에서 24시간 건조시킨다. 다음으로 건조된 전극을 핫프레스를 사용하여 100°C의 온도에서 2000psi의 압력으로 프레싱하여 전극을 일정두께 100 μm로 견고하게 압착한다. 이 공정이 끝나며 5×5cm크기로 전극과 Ti mesh를 채단한 후 100°C의 온도에서 2000psi의 압력으로 10분간 가압하여 집전체인 Ti mesh위에 견고하게 부착시킨다. Fig. 1에 전기분해식 오존 발생기의 공정도를 나타냈다.

Electrochemical Ozone Generator

1. 서 론

오존은 강력한 산화력을 갖고 있기 때문에 환경분야는 물론 산업의 여러분야에 적용하고 있으며 그 수요도 점점 증가하고 있는 실정이다. 전기분해식 오존발생기는 고전압 방식의 오존발생기와는 오존 발생방식이 전혀 다르고 발생기 용량도 고전압 방식에 비하여 소규모이나 고전압 방식과는 달리 구조가 간단하고 먼지, NO_x와 같은 불순물이 없으며 저전압을 사용하여 안전하며, 소음 등의 문제점이 없다. 또한 고압방전식이 수처리분야에 주로 사용되는 것과는 달리 고농도의 오존수를 제조할 수 있기 때문에 가정용 소독장치, 식품 세정용, 산업용 세정장치로 많이 적용이 되고있다. 이와 같은 오존의 발생 원리는 다음과 같다.



물을 전해하면 양극에서 산소가 음극에서 수소가 발생한다. 이때 양극에서는 반응의 평형전위인 1.23V이상의 전위를 거는 것이 필요하다. 또한 오존 발생은 양극에서 일어나지만 평형전위는 1.51V이기 때문에 일반적으로 양극 촉매 및 전해질에서는 오존은 발생하지 않고 산소 발생만 일어나게 된다. 따라서 오존 발생을 촉진하기 위해 전극촉매와 전해질의 선택이 필요하게 되었다. 본 연구는 전해질로는 고분자 전해질을 전극촉매로는 이산화납을 이용하여 오존 발생에 관한 특성을 고찰하였다.

2. 본 론

2.1 전극제조

양극은 산소과전압이 높아 오존이 발생할 수 있도록 평형전위가 1.23V이상으로 유지하기 위해 산소과전압이 높은 물질인 PbO₂를 사용하여 집전체인 Ti mesh위에 부착하여 전극을 제조하였다. 전극의 제조법은 다음과 같다. PbO₂를 일정량 취한 후 유기용매에 적당한 고분자 물질을 바인더로 사용하여 용해된 용액에 PbO₂일 정량을 첨가하여 고르게 분산될 때 까지 교반하여 잘 혼합되도록 한다. 혼합된 슬러리를 유리 기판위에 일정

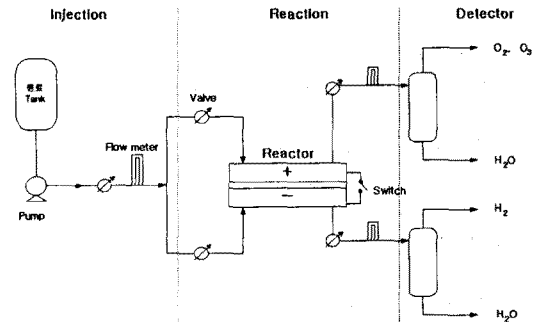


Fig. 1. Electrochemical ozone generator system.

2.1.1 고분자 전해질의 전처리

고분자 막은 Nafion 117을 100°C의 증류수에서 30분동안 열처리 하여 이물질 제거한 후 5%의 H₂O₂ 용액에서 60°C로 1시간 동안 전처리를 행한다. 다음으로 증류수에 세척하고 60°C 0.5M의 H₂SO₄용액에서 1시간 동안처리한 후 증류수로 세척하여 건조시켜 Nafion 117을 준비한다.

2.2 전극의 조립 및 운전

Ti mesh위에 코팅한 PbO₂전극과 음극으로 사용되는 백금 mesh를 사이에 두고 Nafion 117을 가운데에 끼워 넣고 120°C의 온도에서 2000psi의 압력으로 10분동안 가열 압착하여 셀을 조립하였다. 조립된 셀을 스택내부에 두고 원료인 증류수가 새지 않도록 밀봉하여 셀을 구성한다. 조립된 셀을 정전류로 전류를 변화시키면서 셀내에 공급하고 10분동안 정전류를 흘려 오존발생기에서 발생하는 오존을 UV lamp 측정기를 사용하여 5분동안 통과 시켜 오존의 농도를 측정하였다. 또한 사용한 셀의 모식도를 Fig. 2에 나타냈다.

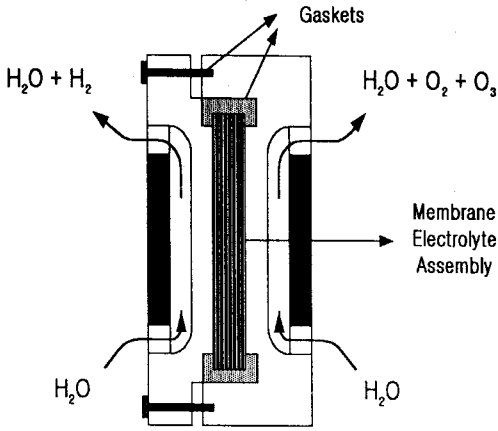


Fig. 2. Electrochemical cell

2.3 결과 및 고찰

오존 발생기의 단위셀에 정전류 각각의 전류를 걸어 오존을 발생시키고 난 후 양극쪽의 PbO_2 표면의 결정성의 변화를 XRD로 확인하였다. 산소 과전압이 높은 양극이 전기분해시 PbO_2 의 필름내의 격자들이 반응하여 결정성이 떨어지게 된다. 이는 오존의 발생량을 줄인 뿐 아니라 셀의 성능의 저하를 유발하는 중요한 문제가 된다. Fig. 2는 반응전후의 PbO_2 필름의 양쪽 단면의 결정구조의 변화를 나타냈다. 반응 후 일주일 이 지난 후 결정성의 변화는 크게 나타나지 않았다 그러나 결정면이 가지고 있는 표면의 결정격자가 조금씩 줄어들는 것을 확인할 수 있었다. 이는 반응에 의해서 셀의 성능에 영향을 미친다고 생각된다. 하지만 현저한 결정격자면의 감소가 눈에 띄지 않기 때문에 셀의 안정성은 보다 긴장시간의 걸쳐 관찰해야 할거라 생각된다. Fig.3에서 membrane part는 실제 증류수와 반응하여 오존 및 산소를 포함한 가스를 배출하는 곳이며 Ti-mesh part는 반응이 일어나는 반대면이다. 반응이 일어나는 membrane part의 결정격자의 감소원인은 음극에서 발생하는 산소 및 수소가로 인한 것으로 고분자 전해질이 음반응에 의해 생성된 수소이온을 선택적으로 투과하여 양극쪽으로 이동하기 때문에 결정구조의 파괴를 일으키기 때문이다.

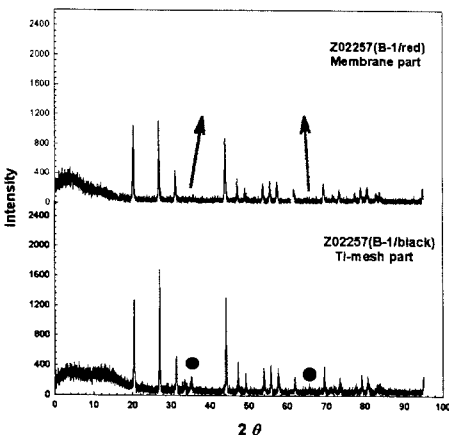
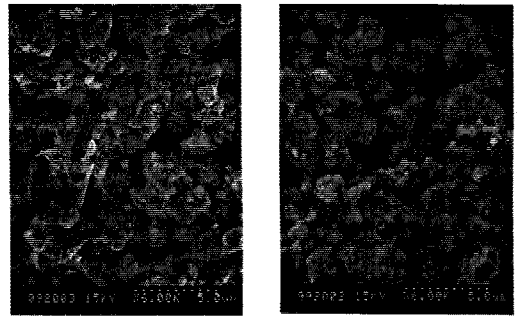


Fig. 3. XRD pattern of each side PbO_2 film

이때 전극의 표면의 morphology의 변화 및 고분자 전

해질의 표면을 SEM을 통해서 확인하였다. Fig. 4에 나타났다. 전극의 표면의 morphology의 변화를 통해서 반응전(a)의 전극이 가지는 구조는 미세한 PbO_2 분말이 바인더인 고분자 사이에 고르게 분포하고 있으며 일정한 형태의 모양을 유지 하고 있는 것을 확인할 수 있으나 반응후(b)에서는 PbO_2 입자가 반응에 의해 입자의 모양이 일정하게 유지 되지 않았고 또한 반응동안에 생성된 O_2 및 O_3 의 영향으로 인하여 PbO_2 가 산화되어 Pb_3O_4 가 형성되어 붉은색을 나타내는 산화물로 변화된 것을 확인할 수 있었다. 또한 고분자 전해질(c)는 일정한 크기의 세공을 가지고 있어 양이온이 H^+ 이온만을 선택적으로 투과 할 수 있는 특징을 가지고 있으나 반응에 의한 부생성물의 생성으로 인하여 막 표면의 미세 세공들이 막히게 되어 전해질의 성능을 떨어 뜨리면서 오존의 발생량이 감소하는 원인이 되는 것을 확인할 수 있었다.



(a) Before reaction (b) After reaction



(c) Polymer electrolyte

Fig. 4. Surface morphology of lead oxide electrode and polymer electrolyte

정전류 방식으로 6에서 12A의 전류를 인가하였을 때의 오존 발생량을 Fig. 5에 나타냈다. 인가전류가 증가할수록 오존 발생량은 증가하는 경향을 나타냈으며 10A 이상의 범위에서 오존의 발생량이 크게 증가 하는 형상을 알 수 있었다. 이는 10A이상의 전류밀도에서 산소 과전압이 증가되어 오존이 발생할 수 있는 전위에 도달했기 때문이라 생각된다. 또한 6에서 8A의 범위에서는 이산화납과 아연을 혼합한 전극에서의 오존 농도가 증가한 반면 10에서 12A의 전류밀도에서는 이산화납만을 사용한 전극의 오존 농도가 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 낮은 전류에서의 이산화납 및 아연을 포함한 전극이 아연의 영향으로 인하여 활성을 나타내는 전류밀도가 낮은 영역에서 나타나기 때문이며 높은 전류밀도에서는 아연의 산화에 의해 전류효율이 떨어지기 때문이라고 생각된다. 이산화납 전극에 납이 첨가됨으로 인해서 낮은 전류밀도에서의 높은 오존농도가 나타나는 원인을 알아보기 위해서 전류효율에 대한 영향을 고찰해 보았

다. 전류효율은 사용된 전기량이 얼마만큼이나 효율적으로 오존의 발생량에 영향을 미치는 지를 알 수 있는 방법이다.

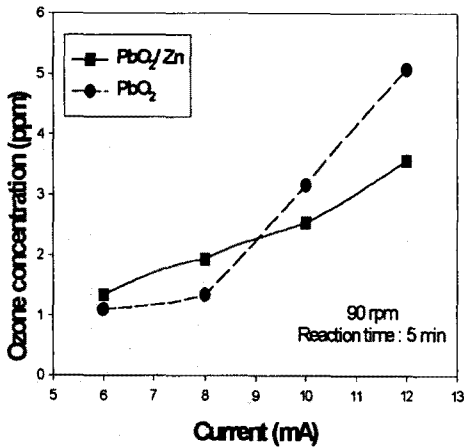


Fig. 5. Ozone concentration for applied current.

전류효율은 다음의 공식을 이용하여 계산하였다.

Current efficiency

$$\eta_i = (j_w C^w + j_g C^g) z F i^{-1} \cdot 100\% \quad (1)$$

j_w , j_g : flow rate of water and anode gas
 C^w , C^g : concentration of ozone

I : current
 F : Faraday constant
 z : the number of electrons necessary for the formation of 1mol ozone ($z=6$)

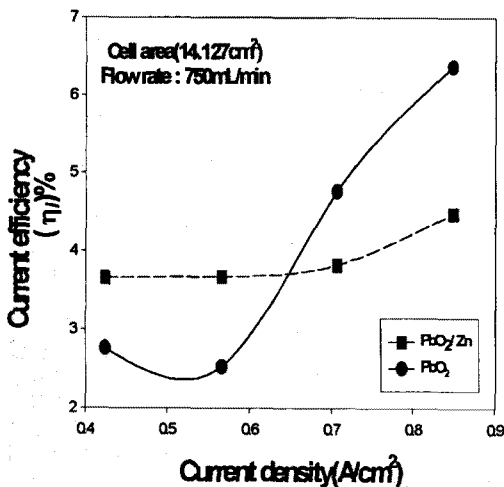


Fig. 6. Current efficiency for current density.

Fig. 6에는 전류밀도에 따른 전류효율을 나타냈다. 전류밀도의 변화에 따른 전류효율을 보면 이산화납 및 아연을 사용한 전극의 경우 전류효율이 일정하게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이는 전류의 변화에 따라 효율이 일정한 것으로 낮은 전류밀도에서 높은 오존을 발생시키는 원인이라고 생각된다. 반면에 이산화납만을 사용한 전극은 전류효율이 전류밀도가 증가함에 따라 증가하기 때문에 높은 전류에서의 오존 농도가 증가하는 원인이 됨을 알 수 있었다.

3. 결 론

고분자 전해질을 사용한 전기분해식 오존 발생기의 제조에 있어서 이산화납 전극을 사용하여 오존의 발생이 가능한 것을 확인하였으며 또한 최고의 오존 농도는 5ppm으로 나타났으며 이산화납 및 아연을 사용한 복합 전극의 경우는 낮은 전류에서 이산화납 보다 높은 오존 농도를 얻을 수 있었으며 높은 전류밀도에서는 이산화납만을 사용한 전극의 경우가 높은 오존 발생량을 나타내는 것을 알 수 있었다. 이는 셀의 운전 조건에 의해 적절한 전극의 선택이 가능하며 고분자 전해질을 전기분해 셀에 적용하여 성공적으로 오존의 발생이 이루어짐을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 공업기반기술과제의 지원에 의해 수행되었기에 이에 감사의 뜻을 표합니다.

[참 고 문 헌]

- [1] H. P. Klein, J. Am. Oil Chem. Soc., 61, 306 (1984)
- [2] P. C. Foller and C. W. Tobias, J. Am. Oil Chem. Soc., 129, 506(1982)
- [3] De. Mowe and Patapoff, Environ. Sci. Technol., 10, 9(1976)
- [4] P. C. Foller and C. W. Tobias, J. Phys. Chem., 85, 3238(1981)
- [5] D. Gilroy, J. Appl. Electrochem., 12, 171(1982)
- [6] R. S. Y대, J. Appl. Electrochem., 130, 533(1983)