

과산화수소 발생을 위한 전해셀용 양성자 교환 막의 비교

유선경 · 김한주 · 박수길
충북대학교, 에너지 저장 연구 센터

The comparative study of different membranes for electrolytic cell for the hydrogen peroxide generation

Sun-Kyung You · Han-Joo Kim · Soo-Gil Park
Chungbuk Natl Univ, Research center energy storage of CBNU

Abstract - There is great interest in the applicability of electrogenerated hydrogen peroxide to a wide variety of industrial processes, usually involving oxidation of organics. Hydrogen peroxide is now employed for the bleaching of mechanical pulp and the bleaching of chemical pulp in the pulp and paper industry, thus displacing the traditional alkaline treatments with chlorine-based chemicals. This paper reports a comparative study of H₂O₂ electrogeneration on gas-diffusion electrode in divided cell with several Nafion[®] proton-exchange membranes, Russian cation-exchange membrane MK-40 and SPEEK membrane. The influence of different PEMs on electrochemical cell voltage, current efficiency and energy consumption of hydrogen peroxide electrogeneration has been studied.

1. 서 론

최근 과학·산업의 발달과 더불어 공장이나, 하수처리장, 전자, 반도체 공장 및 가축사육장 등에서 배출되는 각종 유해물에 의한 수질오염이 심각해지고 있다. 이에 강력한 산화력을 갖는 산화제(오존, 과산화수소, 잔류염소, NaOCl, 수산화디칼 등)를 공급하기 위한 방법들이 다양하게 연구되고 있다. 전기분해식 산화제 발생장치에 의한 복합 산화제의 발생 효율은 전극 및 양성자 교환 막의 성능에 좌우되고 전극의 내구성이 좋은 전극일수록, 막의 이온 전도도가 높을수록 복합 산화제 발생량이 증가하게 된다. 이러한 관점에서 관심을 모으고 있는 것이 오존과 과산화수소 발생장치를 이용한 고효율, 고성능의 오폐수 처리 장치의 개발이다. 과산화수소 발생을 위한 전해셀은 전극의 내구성이 좋고 전기화학반응의 전위영역이 넓은 전극과 막의 이온 전도도 및 내구성이 우수한 것이 요구된다.

과산화수소는 펄프와 제지 산업, 화학 산업에 널리 이용되고 있으며 유기물질의 전기합성에도 사용되고 있다. 많은 연구의 결과 알려진 바와 같이 과산화수소는 산과 알칼리의 매개체인 산소와 물이 결합하여 생성된다. 알칼리 매개체인의 HO²⁻ 이온은 과산화수소의 공역결합에 기초를 두고 양극의 반응에 의해 생성된다.

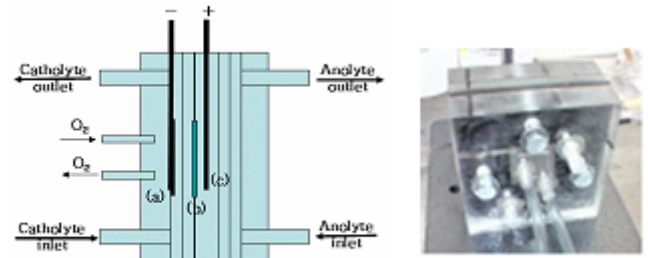
양성자 교환 막은 음극에서 양극까지 양성자 이동은 화학적 안정성과 높은 양성자 전도도, 낮은 과산화수소의 투과도 및 낮은 가격을 보인다. 일반적으로 과산화수소 발생용 양성자 교환 막으로 많이 사용되는 나피온은 화학적 안정성과 높은 전도도를 가지고 있으나 높은 가격과 적용 분야의 제한성이 있다. 최근에는 직접 메탄올 연료전지의 여러 종류의 양성자 교환 막이 사용되고 한 예로 sulfonated(poly ether ether ketone)(SPEEK) membrane를 본 실험에 적용하였다. SPEEK는 화학적으로 안정하며 높은 전도도 및 낮은 가격을 갖는다. 본 연구에서는 가스 확산 전극을 사용한 과산화수소 발생장치의 양성자 교환 막의 비교 실험을 진행하였다. 러시아 양이온 교환 막 MK-40과 SPEEK, 그리고 나피온 시리즈를 비교하였다. 전기화학적 셀 전압에서 양성자 교환 막의 영향에 따른 과산화수소 발생 장치의 전류 효율과 에너지 소비 연구하였다.

2. 본 론

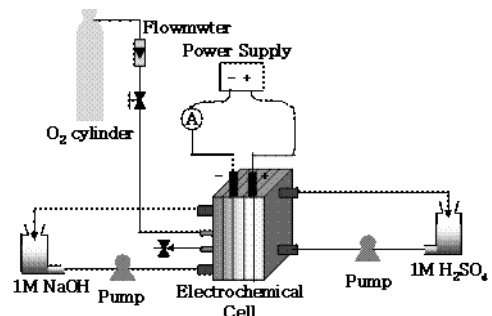
2.1 전기화학 셀의 제작

과산화수소 발생을 위한 전기화학 셀의 구조는 Fig. 1에 나타내었다. 셀은 polymethylmetacrylate를 이용하여 10X10cm로 제작하였다. 양극은 E-TEK Inc의 carbon cloth위에 PTFE를 코팅한 산소 확산 전극을 3X3cm로 이용하였다. 가스 확산 양극쪽의 니켈 메쉬는 집전체로 이용하고 2X2cm의 사이드로 40ml/min의 속도로 산소를 공급한다. 음극은

메쉬 타입의 Ti-IrO₂ 전극을 이용하였다. 양성자 교환 막은 양극 흐름을 위해 간격을 두어 음극 사이에 두고 양극 전해질로는 1M의 NaOH를 이용하고 음극 전해질로는 1M의 H₂SO₄를 펌프를 이용하여 각각 250ml의 양으로 600ml/min의 유속으로 공급하였다. 과산화수소는 물을 기조로 제조되며, 제조된 과산화수소는 0.5ml의 기준 양을 채취하여 0.1N KMnO₄를 이용하여 그 발생량을 측정한다.



<Fig.1> 전기화학 셀의 셋업과 구성. : 전해질과 가스의 출입을 위한 Polymethyl -metacrylate로 제작된 플레이트로 셀을 구성; (a) 음극의 가스확산전극, (b) 양극의 DSA전극, (c) 양성자 교환막.



<Fig.2> 과산화수소 발생을 위한 전기화학 반응 흐름의 실험 장치.

2.2 SPEEK의 제조

SPEEK는 victrex사의 poly ether ether ketone(PEEK)과 황산을 이용하여 제조한다. 우선 PEEK의 기존에 함유한 수분을 제거하기 위하여 120°C에서 하루 건조하며 건조된 PEEK는 순수한 황산을 이용해 약 5°C에서 7시간 정도 교반하여 술포네이션을 진행한다. 제조된 SPEEK는 황산화 정도가 57% 이하가 되도록 제조하며, 그 이상이 되었을 경우 SPEEK 막의 수분 결합도가 높아져 수분에 의하여 분피하는 현상을 야기한다. 이를 위해 수차례 증류수로 세척하여 pH가 중성이 되도록 한 후 건조하여 얻는다. 얻어진 SPEEK는 유기용매 Dimethyl formamide(DMF)에 용해하고 PVDF-Co-HEP를 첨가하여 제조하고 제조된 혼합 용액은 실온과 유기 용매 제거 온도, 그리고 수분제거 온도에서 각각 건조시킨 후, 0.5M의 NaOH와 1M의 HCl에 담가 페놀프탈레인 용액에 적정하여 얻는다[6].

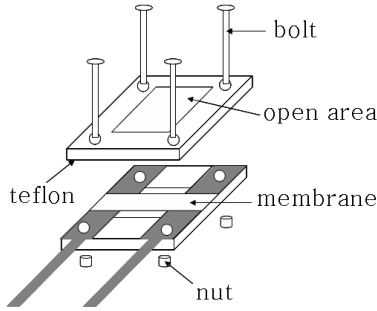
2.3 분석방법

Fig. 2는 셀 반응 전체의 모식도를 나타내었다. 전체적인 틀은 Polymethyl -metacrylate로 제작하였고 집전체로는 니켈 메쉬를 이용하였다. 또한 가스 확산 전극과 고무 가스켓, 양성자 교환막과 실리콘 패

드의 안의 Ti-IrO₂의 음극 메쉬를 이용하여 셀을 구성하였다. Table 1는 막의 양성자 전도도 결과이다. 100MHz에서 100mHz의 주파수 범위에서 각각의 저항을 이용하여 식(1)을 유도하여 전도도(σ)를 측정하였다.

$$\sigma = l/RS \quad (1)$$

1은 막의 두께를 나타내며 S는 막의 면적, R은 막의 저항을 나타낸다. Fig. 3은 이온 전도도를 측정하기 위한 셀의 모식도를 나타내었고 구조는 두 개의 테프론 재질의 기판에 위에 니켈 플레이트를 전극으로 그 위에 막을 올려놓고 측정한다. 또한 막의 표면을 관찰하기 위하여 JEOL 6400F 장치를 이용해 SEM을 측정하였다.



<Fig.3> 이온 전도도 측정을 위한 전도도 셀 장치.

2.4 전류효율 및 에너지 소모

Fig. 4를 보면 다른 양성자 교환 막에 따른 1M의 NaOH 250ml용액의 시간에 의한 전압과 전류 효율, 그리고 이에 상응하는 전력 소비를 보여 준다. 전기분해는 0.2A에서 1시간 동안 20°C의 온도에서 수행되며 시간에 따른 전류 효율의 감소는 모든 테스트에 나타내어진다. 각각의 교환 막에 따른 전류효율의 감소는 막의 주 구성 물질의 차이에 의해 나타나고 양극 전해질로 사용되는 1M NaOH 용액의 pH 변화에 따라 나타난다고 사료된다. 0.2A의 전류의 고정에도 불구하고 전압의 상승은 가스 확산 전극의 표면의 변화에 따른 저항의 증가에 따라 에너지 소모 또한 증가하게 된다.

2.5 양성자 전도도

Table 1은 막의 양성자 전도도 결과이다. 전도도 결과 SPEEK/PVDF 막은 Dupont사의 나피온 시리즈와 유사한 결과의 전도도를 얻게 되었으나 MK-40의 막보다는 낮은 수치를 나타내었다. 이는 MK-40의 두께가 본 연구에서 제조된 SPEEK/PVDF 보다 약 7배정도 두꺼운 것을 감안한다면 SPEEK/PVDF 막의 이온 전도도는 연료전지용 양성자 교환막으로 응용이 가능하다.

2.6 양성자 교환막의 표면 관찰

SEM을 통한 막의 표면을 관찰하면 각각의 막의 표면 형태의 뚜렷한 구분은 없었으나 SPEEK/PVDF 막의 경우 표면이 다른 막들보다 깨끗한 표면을 가진 것을 알 수 있었다. 이것은 Ultrasonication을 통한 충분한 분산의 효과로 나타내어지고 나피온 시리즈의 막은 보고되어진 전처리기를 통하여도 불순물의 제거가 완전하지 않은 결과에 따라서 과산화수소 발생시 전류효율 및 에너지 소비에서의 감소폭이 큰 것으로 나타내어진다.(Fig. 5)

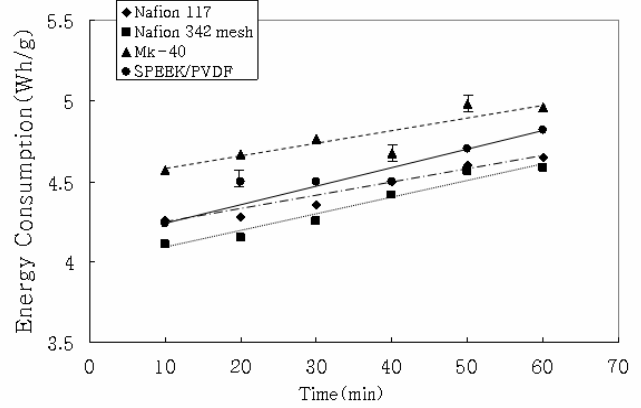
3. 결 론

본 연구에서는 과산화수소 발생용 전해질의 개발과 양성자 교환 막의 개발에 따른 과산화수소 발생량과 전류효율, 에너지 소비에 대하여 연구하였다.

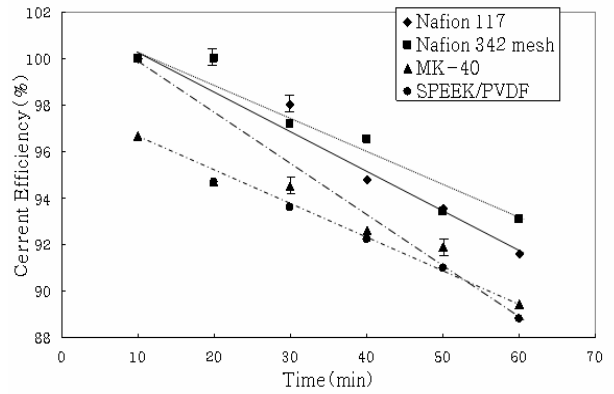
본 연구에서의 반응은 화학적 메커니즘을 통해 과산화수소의 발생이 이루어 졌다. 제조된 SPEEK/PVDF의 경우 양성자 교환막으로서의 응용분야가 많은 것으로 판단되며, 많은 양의 과산화수소 발생과 장기간의 셀 성능 평가에 중점을 두고 나아가 과산화수소 발생을 통하여 산소보다 강한 산화제인 장점을 이용하여 연료전지의 환원극 원료로 이용하는 것에 최종 목표를 두고 연구를 진행하고 있다.

4. 감사의 글

본 연구는 2006년도 산업자원부의 국제공동연구개발 사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.



(a)

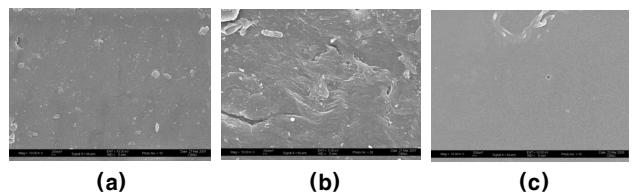


(b)

<Fig.4> 시간에 따른 과산화수소 발생 양에 따른 전류효율(a)과 에너지 소비(b); 온도 25°C, 전류 0.2A(0.05A/cm²).

<Table 1> 양성자 교환 막에 따른 이온 전도도 테스트 결과 ; 주파수 : 100KHz ~ 100mHz, 온도 : 실온 (20~25°C)

Sample	Thickness (l)	Area (S)	Re	Conductivity
Nafion 117	215 μ m	1*2=2cm ²	0.79636	1.35*10 ⁻² s/cm
Nafion 342 mesh	320 μ m	1*2=2cm ²	0.490572	2.17*10 ⁻² s/cm
MK-40	500 μ m	1*2=2cm ²	0.976113	2.56*10 ⁻² s/cm
SPEEK/PVDF	70 μ m	1*2=2cm ²	0.21547	1.62*10 ⁻² s/cm



<Fig.5> SEM을 통한 막의 표면 관찰 (a) Nafion, (b) MK-40, (c) SPEEK/PVDF.

[참 고 문 헌]

- [1]. E. Brillas, J.C. Calpe, J. Casado. Water Res. 34, 2253 (2000)
- [2]. Y.V Saltukov, G.V. Kornienko, T.A Kenova, V.L. Kornienko. Russ. J. Electrochem 36, 1483 (2000)
- [3]. P. Tatapudi, J.M. Fenton, J. Electrochem. Soc 141, 1174 (1994)
- [4]. M. Gil, Ji XL, Li XF, Na H, J.E. Hampsey, Lu yF, J. Memlr Sci, 234, 75-81 (2004)
- [5]. Song Xue, Geping yin. Europron Polymer Journal, 42, 776-785 (2006)
- [6]. Sun-Kyung You, Han-Joo Kim, Soo-gil Park Journal of the Korean Electrochemical Society Vol. 8. No. 4. 177-180 (2005)