

탄소에어로젤 복합전극의 전기용량적 탈이온 공정 특성

이기택[†] · 조원일 · 조병원

한국과학기술연구원 나노환경연구센터

(2004년 8월 18일 접수 : 2004년 11월 23일 채택)

Characteristics of Capacitive Deionization Process using Carbon Aerogel Composite Electrodes

Gi Taek Lee[†], Won Il Cho, and Byung Won Cho

Eco-nano Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, 136-791, Korea

(Received August 18, 2004 : Accepted November 23, 2004)

초 록

전기화학적으로 이온을 흡착시켜 이온을 제거하는 capacitive deionization(CDI) 공정용 전극으로 탄소에어로젤에 실리카겔이 첨가된 다공성 탄소에어로젤 복합전극을 사용하여 1,000 ppm NaCl 수용액에서 탈염 특성에 대한 충전과 방전 시 시간에 따른 전류 변화, CDI 효율을 조사하였다. Paste rolling법으로 제조된 10×10 cm² 다공성 탄소에어로젤 복합전극은 촉매 분야에서 활용되고 있는 다공성 지지체인 실리카겔을 첨가함으로써 CDI 반응진행에 대한 전극활물질 탈락이 없이 전극의 성형성이 크게 향상되었고, 친수성과 전극의 기계적 강도 증가 및 CDI 효율을 증가시킬 수 있었다. 이러한 45개의 전극을 하나의 묶음으로 네 개의 단을 직렬연결 하여, CDI 시스템을 구성하였고 충전 시에는 1.2 V, 방전 시에는 0.001 V를 각각 10분간 인가하여 실험한 결과 99% 이상의 CDI 효율을 달성하였다.

Abstract : Porous-composite electrodes have been developed using silica gel, which reduce carbon aerogel usage with high cost. Silica gel powder was added to the carbon aerogel to simplify the manufacturing procedure and to increase the wet-ability, the mechanical strength and the CDI efficiency. Porous composite electrodes composed of carbon aerogel and silica gel powder were prepared by paste rolling method. Carbon aerogel composite electrodes with 10×10 cm² are placed face to face between spacers, and assembled the four-stage series cells for CDI process. Each stage is composed of 45 cells. Four-stage series cells (flow through cells) for CDI process are put in continuous-system reactor containing 1,000 ml/-NaCl solution bath of 1,000 ppm. The four-stage series cells with carbon aerogel electrodes are charged at 1.2 V and are discharged at 0.001 V, and then read the current. Conclusively, removal efficiencies of ions using the four-stage series cells composed of carbon aerogel composite electrodes show good removal efficiency of 99% respectively.

Key words : Capacitor, Capacitive deionization, Carbon aerogel, Composite electrode.

1. 서 론

강수량의 지역적, 계절적 편중현상과 최근 발생하는 기상이변으로 수자원 공급을 예측하기 힘든 상황이 자주 발생하고 있으며, 일부 섬 지방의 물 부족은 매년 발생하는 등 심각한 수준에 달해 있다고 할 수 있다. 세계적으로 해수 담수화는 1960년대부터 인구의 증가, 생활수준의 향상, 기상이변 등으로 인하여 물 부족 지역이 확대됨으로서 해수 담수화에 대한 수요가 증대되어 설치의 예도 급증하고 있다. 지구상의 물의 총량은 약 13.8억 km³으로 추정되며, 이 중에서 97.5%가 염수로서 손쉽게 구할 수 있는 해수를 담수화하여 물 부족에 대처할 필요가 있다. 지역의 특성과 상황, 사용목적, 용도에 따라 다양한 방법이

연구되고 있으며,^{1,2)} 증발법과 역삼투압법, 그리고 전기투석법에 의해 바닷물을 처리하는 연구가 진행되고 있다.³⁻⁵⁾ 그렇지만 물의 용도와 생산비용을 감안하여 적절한 정제 방법을 선택하여 물을 처리하여야 할 것이다. 하지만 기존에 사용되는 이들 방법들은 여러 가지 개선해야할 단점들을 가지고 있다.

담수화 방법으로 가장 오래되고 많이 사용되는 증발법의 경우, 원리 및 장치가 단순하고 고순도의 담수를 얻을 수 있는 장점이 있으나 다른 방법들에 비해 월등히 많은 에너지 비용을 필요로 하며, 전기 투석법의 경우에는 값비싼 이온교환막과 높은 농도에서는 높은 전압을 사용해야한다는 단점 때문에 주로 저농도 처리용으로 사용되고 있다.⁶⁻⁹⁾ 이러한 단점들을 해결하기 위한 방법의 하나로서 전기화학적으로 이온을 전극표면에 흡착시켜 제거시키는 capacitive deionization(CDI) 공정이 연구되고 있다.^{10,11)}

[†]E-mail: dlrlxor@kist.re.kr

CDI 공정은 수 볼트 정도의 낮은 전압을 사용하고 추가 장치가 필요하지 않으며 재생이 간단한 장점을 가지고 있어 탄소 전극 문제만 해결된다면 이온 분리, 중금속 회수, 초순수 제조 등 소규모 측정 장비로부터 대규모 수처리 장치에 이르기까지 다양한 적용이 기대된다. 실제로 물에서 염분을 제거하는 경우 소요 에너지 측면에서 보더라도 증발법의 1/100, 역삼투법의 1/10 정도만이 필요하고 부식에도 강한 면을 지니고 있으므로 환경친화적 기술이라 할 수 있다. 이 전기화학적 처리에서 수용액은 약 1 볼트의 낮은 전위차가 유지되는 두개의 다공성 전극들 사이를 통과하게 되며, 전극 사이에 형성된 전기장에 의하여 이온들은 반대의 전하를 띤 분극성 전극표면에 흡착 또는 전기이중층에 분포되므로 용액속의 이온들이 제거된다. 또한 이온으로 전극이 포화되었을 때, 셀을 방전시켜주면 이온들이 떨어져 나오므로 전극을 쉽게 재생할 수 있다.^{12,13)}

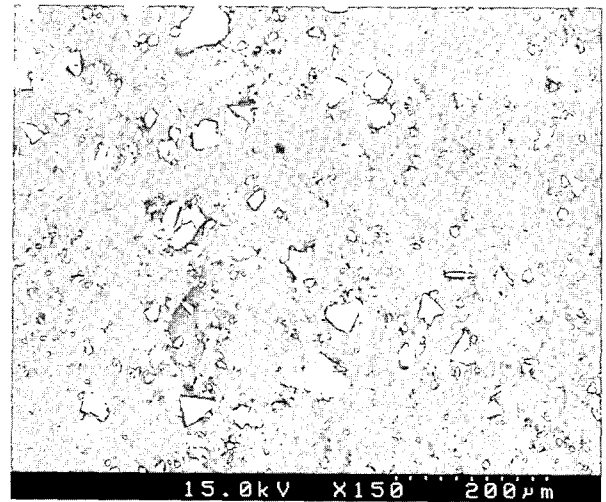
CDI 전극용 활물질로 가장 많이 연구되고 있는 탄소에어로젤은 높은 비표면적(400~1,100 m²/g)과 낮은 전기저항(400 mΩ/cm) 그리고 나노(nano) 크기의 다공성구조를 갖고 있다. 또한 기공들이 서로 연결되어 있고 기공 크기와 밀도의 조절이 가능하며, 우수한 전기전도성을 가지므로 이상적인 CDI 전극용 물질로 알려져 있다. 생산비용이 저렴하고, 제조공정이 간단하며, 충전 용량이 매우 우수하다. 또한 뛰어난 저온 수행능력, 낮은 자가 방전 등의 특성으로 인하여 전기 자동차의 축전지용 활물질로 활용하기 위한 연구¹⁴⁾ 등 많은 분야에서 검토되고 있다. CDI용 공정에서 탄소에어로젤 전극은 이온 뿐만 아니라 중금속, 콜로이드 등도 동시에 제거가 가능하다고 알려져 있다.¹⁵⁻¹⁶⁾

본 연구에서는 제조된 탄소에어로젤에 기계적 특성과 젖음성 향상을 위해 다공성 물질인 실리카젤(silica gel)을 일정 비율로 첨가된 탄소에어로젤-실리카젤 복합전극을 paste rolling법으로 제조하였고, CDI 공정에 응용하였으며, 1,000 ppm NaCl 수용액을 90장의 전극으로 충전 전압에 따른 CDI 효율, 3회 사이클 동안 충전과 방전 시 시간에 대한 전류변화와 농도 변화를 알아보았으며 45장의 전극을 하나의 단위 묶음으로 하여 4개의 단을 직렬로 연결하여 CDI 효율을 조사하였다.

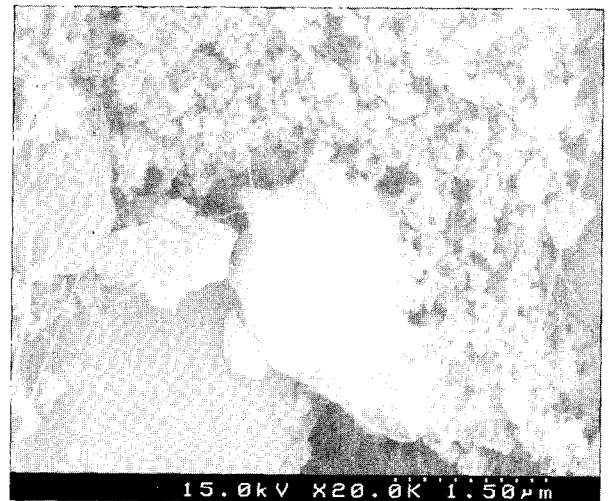
2. 실험

축대분야에서 활용되고 있는 다공성 지지체(support)인 실리카젤(CAS 7631-86-9, 0.040~0.063 mm, 230-400 mesh, Lancaster Co.)을 탄소에어로젤(specific surface area : 900~1,700 m²/g, density : 0.05 g/cm³)에 다양한 비율로 첨가하여 탄소 전극의 제조공정을 간단히 하고, 친수성과 기계적 강도 및 CDI 효율을 증가시킬 목적으로 paste rolling법을 이용해 새롭게 CDI용 다공성 탄소에어로젤-실리카젤 복합전극을 제조하였다.¹⁷⁾ Fig. 1에 50 wt.% 탄소에어로젤에 50 wt.% 실리카젤이 첨가된 복합전극을 주사 전자현미경으로 관찰하여 사진으로 나타내었다. 작은 탄소에어로젤입자들 사이에 상대적으로 큰 실리카젤이 위치하며 이들을 PTFE(polytetrafluoroethylene)이 거미줄처럼 단단하게 잡아주는 것을 볼 수 있다.

총 90장의 전극을 사용하였고, 제조된 동일한 복합전극 사이에 단락을 방지하고, 동일한 간격을 유지시키기 위한 그물구조의 젖음성이 없는 분리막으로 PP(polypropylene)를 타공하여 복합전극 사이의 거리를 500 μm로 일정하게 유지하였다. 사용된 전극은 10 cm×10 cm의 크기를 두께 0.1 mm를 갖는 내식성이 좋은 Ti-금속 판에 붙여서 사용하였으며, 접착성을 높



(a)



(b)

Fig. 1. SEM image of activated carbon-silica gel composite electrode (a) ×150 and (b) ×20,000.

이기 위하여, Ti-금속 판의 표면에 요철 가공을 하였다.

CDI 특성실험은 Maccor(series 4000) 전지용 충방전기를 이용하였으며, 각 단위 셀에 대한 충-방전 실험을 실시하였다. 물의 분해 전압이 1.23 V이기 때문에 CDI 공정은 낮은 전압 영역에서 작동되며, 1.23 V 이상의 전압은 사용하지 않았다. 따라서 본 실험에서는 1.2 V 미만의 영역에서 주로 진행되었다. 충전 시 분리된 이온을 분리하는 방법에는 역 전위를 인가하거나, 두 전극을 서로 연결(short circuit)해주어 분리하는 방법이 있다. 역 전위를 인가하는 방법은 빠르게 분리하는 장점이 있으나 방전시간을 결정하는데 어려움이 있다. 방전시간이 길어질 경우 반대 전극에 이온이 흡착되는 역효과가 나타나기 때문에 본 실험에서는 두 전극을 연결시키는 방법을 방전 시 0.001 V를 인가하여 분리시켰다. 1,000 ppm NaCl 수용액에서 탈이온을 위한 충전은 0.9~1.2 V에서 10분을, 재생을 위한 방전은 0.001 V에서 10분 동안 실시하였으며, 휴지(rest)시간을 1분으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 복합전극 90장의 CDI 반응기의 효율

100 ppm NaCl 1.5 l 용액을 다공성 탄소에어로젤-실리카젤 복합전극 90장으로 처리하였으며, 이 때 사용된 세척수는 1.0 l 였다. 충전 시는 10분간 0.9~1.2 V의 전압을 가하였고, 방전 시는 0.001 V의 전압을 역시 10분간 가하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 그림에서 볼 수 있듯이 전압이 올라갈수록 완만하게 처리능이 증가하지만, 1.2 V 이상에서는 물의 분해가 일어나기 때문에 더 이상의 전압을 가할 수 없었다. 0.9 V의 충전전압을 인가했을 때에는 55.4%의 이온 제거율을 나타냈으며 1.0 V의 충전전압에서는 59.0%, 1.1 V의 충전전압에서는 61.86%, 1.2 V의 충전 전압에서는 65.1%의 효율을 보여 주었다.

사용되지 않는 반응기 내의 부피를 최소화하기 위하여 glass bead를 CDI 반응기 바닥에 넣어, 처리용액을 1.5 l에서 1.0 l 감소시키고, 세척수를 1.0 l에서 0.8 l로 줄인 후, 1.2 V에서 10분 충전하고 0.009 V에서 10분 방전하는 조건으로 3회에 걸쳐 사이클을 반복한 결과를 Fig. 3에 나타냈다. Fig. 3(a)에서 알 수 있듯이 사이클에 따른 전류의 변화 곡선은 별다른 차이가 없었

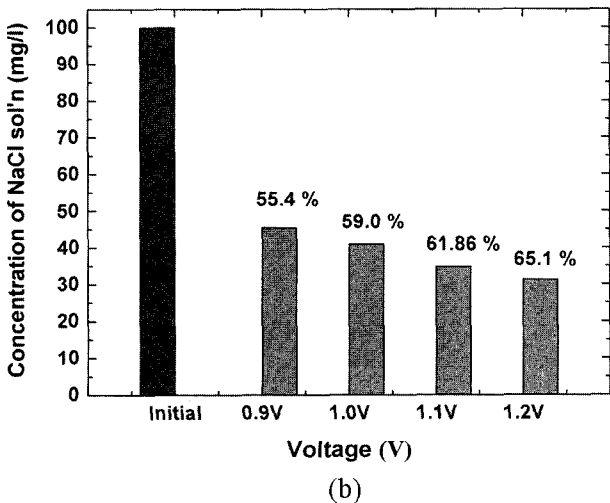
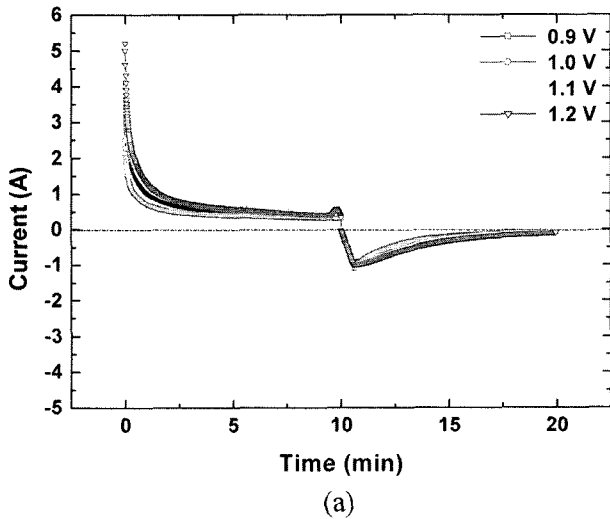


Fig. 2. 90-electrodes (a) charge-discharge current profiles according to change voltage and (b) efficiency of deionization.

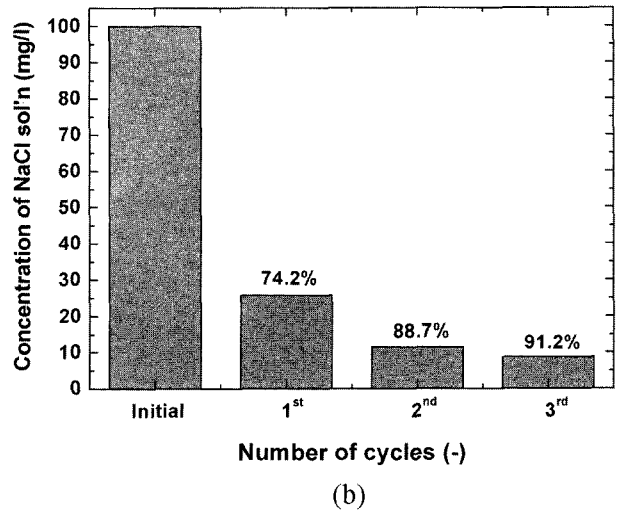
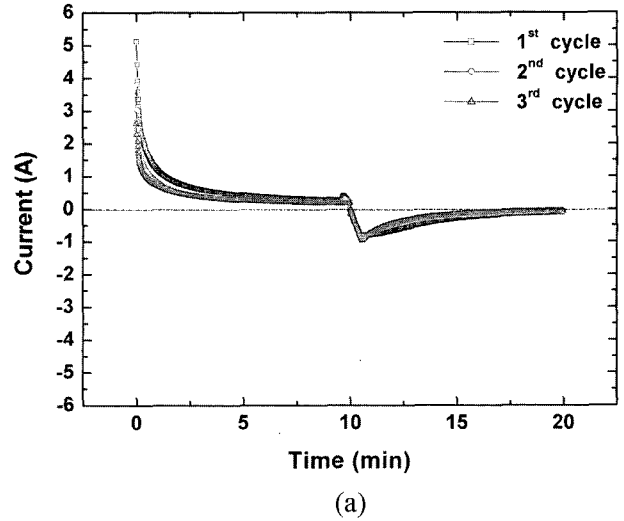


Fig. 3. 90-electrodes (a) 3rd cyclic charge-discharge current profiles and (b) efficiency of deionization.

으며, 다만 사이클이 증가할수록 충전 시 전류의 감소가 더 빠르게 나타났으며, 이는 처리용액의 전기전도도, 즉 용질의 농도와 관련이 있는 것으로 사료된다. 또한 Fig. 3(b)에서 알 수 있듯이 초기 NaCl 100 ppm에서 사이클이 증가함에 따라서 각각 74.2%, 88.7%, 91.2%의 효율로 3회 충전방전 후에 8.79 ppm의 농도로 감소하였다.

Fig. 1에 주사 전자현미경으로 관찰한 복합전극의 사진을 나타내었다.

3.2. 복합전극 45장의 4단 직렬연결 CDI 효율

복합전극 45장을 하나의 단으로 하여 총 4개의 단을 직렬로 연결하여, 충전 전압 1.2 V를 10분간 인가하였으며 방전은 0.001 V로 10분간 인가하였다. 처리용액의 양은 각 단에서 1.0 l, 세척용액은 증류수를 0.8 l 사용하였으며, 이 조건에서 1,000 ppm NaCl 수용액을 처리해서 그 결과를 각각 Fig. 4에 보였다. 충전방전 전류곡선에서 살펴보면, 충전방전 횟수가 증가할수록 충전 시의 전류감소가 보다 빠르게 나타났으며, 농도가 높은 관계로 방전 시 나타나는 전류의 증가 및 감소에 대한 기울기가 다소

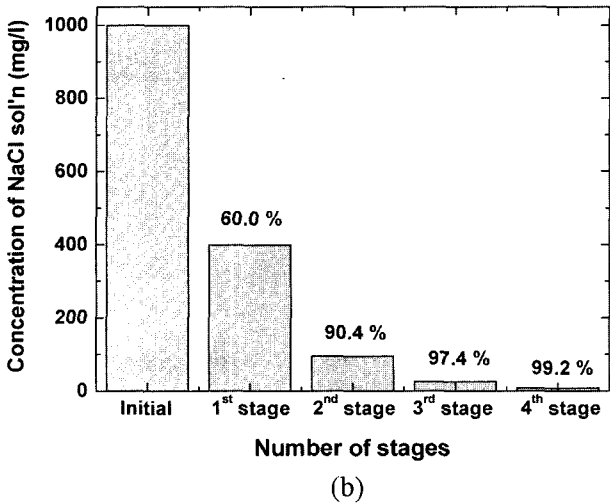
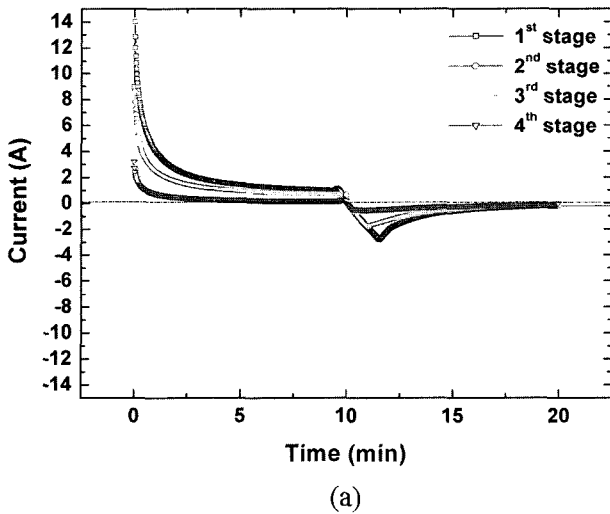


Fig. 4. 4th series stage (a) charge-discharge current profiles and (b) efficiency of deionization.

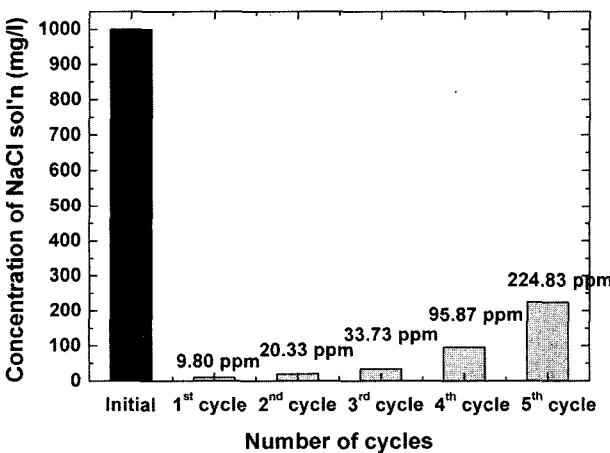


Fig. 5. 4th-stages, 5th cyclic efficiency of deionization for only-charge.

완만하게 나타났으며, Fig. 4(b)에서 보듯이, 1,000 ppm의 염분 농도가 첫 번째 단을 지나면서 399.8 ppm으로 감소하였으며, 두 번째 단에서 95.6 ppm, 세 번째 단에서 25.84 ppm, 그리고 마

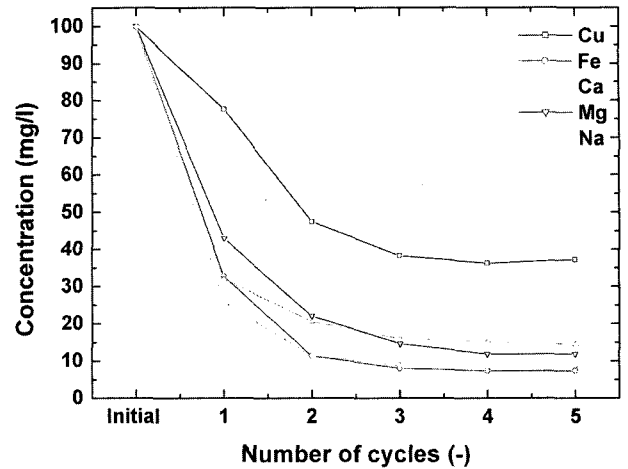


Fig. 6. Efficiency of desalination for major salts.

지막 단에서 8.26 ppm으로 농도가 감소하였다.

복합전극 45장이 장치된 각각의 단은 충방전기에 전기적으로 연결되고, 충방전에 따른 처리용액과 세척용액이 자연적으로 아래로 흘러 처리되며, 경우에 따라서는 자동으로 이러한 반복이 가능하도록 설계되었다.

NaCl 1,000 ppm 용액 4l를 4개의 stack cell로 5회 사이클 운전한 데이터를 Fig. 5에 나타내었다. 방전을 하지 않고 연속적으로 충전만 시행했다. 첫 번째 운전에서는 기존에 실험한 것과 같이 입구 대 출구 농도비가 1/100이하로 나왔으나 두 번째 운전부터는 각각 2/100, 3/100, 10/100, 225/100의 결과가 나왔다.

3.3. 기타 해수 염류의 CDI 공정운전

담수화의 적용 가능성을 실험하기 위해 바닷물에 있는 NaCl 이외의 기타 주요 염류에 대한 CDI-제거특성을 알아보기 위하여 마그네슘(MgSO₄), 칼슘(CaSO₄), 그리고 폐수에 있는 철(Fe(NO₃)₃), 구리(CuSO₄)에 대하여 연구하였다.

앞서 언급한 45장의 복합전극을 4단으로 직렬 연결한 CDI 장치를 사용해 10분간 1.2 V를 인가하여 충전하고, 10분간 0.001 V를 인가하여 방전하였다. Cu, Fe, Ca, Mg 100 ppm의 수용액을 충전 시 반응기 내부를 순환 시킨 후 방전 시에는 증류수를 세척용액으로 사용하여 반응기에 증류수를 채운 후 방전하는 과정을 반복하였다. 5회 동안 충-방전 한 후 농도 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보듯이 각 이온들에 대한 탈이온 효과는 충방전 사이클에 따라서 감소하여, 5회 사이클 후 Cu는 62.82%, Fe는 93.67%, Ca는 85.50%, Mg는 88.14%의 농도 감소를 보여 주었다. 이러한 결과는 CDI 장치가 다양한 이온이 함께 녹아 있는 수용액(해수)으로부터 효과적인 CDI 탈염 특성을 얻기 위해서는 보다 깊이 있는 추가적인 연구가 필요한 것을 보여준다.

4. 결 론

본 연구에서는 담수화 방법인 CDI (Capacitive Deionization) 공정을 이용하여 1,000 ppm의 NaCl 수용액에서의 이온의 분리 특성을 조사하였다.

1. 기계적 특성과 젖음성 향상을 위해 다공성 물질인 실리카젤

을 일정 비율로 탄소에어로젤에 첨가한 복합전극을 paste rolling법으로 제조하였고, CDI 공정에 응용하여 실리카젤을 첨가한 복합전극은 활성탄소와 탄소에어로젤이 전극에 사용되는 양을 50 wt.% 감소시키면서도 유효 비표면적의 증가에 따라 더 높은 충전과 방전 전하량을 나타냈으며, 매우 높은 비전하량을 나타냈다. 또한 기계적 강도, 전극 성형성 등의 향상과 함께 NaCl 수용액과의 젖음성 향상으로 인하여 70% 이상의 높은 방전효율을 안정적으로 나타냈다. 고가의 활물질 양을 줄임과 동시에 CDI 특성을 향상시키는 결과를 얻었다. 이는 전극의 유효 비표면적의 증가로 인해 나타나는 현상으로 판단된다.

2. 100 ppm NaCl 용액을 다공성 탄소에어로젤-실리카젤 복합전극 90장으로 처리하였으며, 충전 시는 10분간 0.9~1.2 V의 전압을 가했을 때 각각 55.4%, 59.0%, 61.86%, 65.1%의 이온 제거율을 나타냈다. Dead volume을 최소화하기 위하여 glass bead를 CDI 반응기 바닥에 넣어, 처리용액을 과 세척수를 줄인 후, 1.2 V에서 10분 충전하고 0.009 V에서 10분 방전하는 조건으로 사이클을 반복한 결과, 사이클에 따른 전류의 변화 곡선은 별다른 차이가 없었으며, 다만 사이클이 증가할수록 충전 시 전류의 감소가 더 빠르게 나타났으며, 이는 처리용액의 전기전도도, 즉 용질의 농도와 관련이 있는 것으로 사료된다. 초기 NaCl 100 ppm에서 사이클이 증가함에 따라서 각각 74.2%, 88.7%, 91.2%의 효율로 3회 충전 후 8.79 ppm의 농도로 감소하였다.
3. 4개의 CDI 스택 셀(전극 45장)을 직렬로 연결하여, 수용액의 염분농도를 1,000 ppm으로 처리하였으며, 염분 농도가 첫 번째 단을 지나면서 399.8 ppm, 두 번째 단에서 95.6 ppm, 세 번째 단에서 25.84 ppm, 그리고 마지막 단에서 8.26 ppm으로 농도가 감소하였다. Discharge를 하지 않고 연속적으로 charge만 시행했을 때, 첫 번째 운전에서는 기존에 실험한 것과 같이 입구 대 출구 농도비가 1/100 이하로 나왔으나 두 번째 운전부터는 2/100, 3/100, 10/100, 225/100의 결과가 나왔다. 이것은 전극의 표면 반응에서 표면 처리능의 감소로 기인된 것으로 생각된다.
4. CDI 공정을 45장의 복합전극을 4단으로 직렬 연결한 CDI 장치를 사용해 Cu, Fe, Ca, Mg 100 ppm의 수용액을 5회 동안 충-방전한 후 Cu는 62.82%, Fe는 93.67%, Ca는 85.50%, Mg는 88.14%의 농도 감소를 보여 주었다.

참고문헌

1. Spiegler KS and El-Sayed YM, "The energetics of desalination processes", *Desalination*, **134**, 109 (2001).
2. Perez RV, Rodriguez ML and Mengual JAI, "Characterizing an electro dialysis reversal pilot plant" *Desalination*, **137**, 199 (2001).
3. J. A. Trainham and J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1528 (1977).
4. W. J. Blacdel and J. C. Wang, "Flow electrolysis on a reticulated vitreous carbon electrode" *Anal. Chem.* **51**, 799 (1979).
5. M. Matloz and J. Newman, "Experimental investigation of a porous carbon electrode for the removal of mercury from contaminated brine" *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1850 (1986).
6. Joseph C. Farmer and David V. Fix, "Capacitive deionization of NaCl and NaNO₃ solutions with carbon aerogel electrodes" *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 159 (1996).
7. Andrew Porteous, *Desalination Technology*, Applied Science Publishers, London (1983).
8. K. S. Spiegler and Y. M. El-Sayed, "The energetics of desalination processes", *Desalination*, **134**, 109 (2001).
9. R. V. Perez, M. L. Rodriguez and J. Mengual, "Characterizing an electro dialysis reversal pilot plant", *Desalination*, **137**, 199 (2001).
10. R. W. Pekala, J. C. Farmer, C. T. Alviso, T. D. Tran, S. T. Mayer, J. M. Miller and B. Dunn, "Carbon aerogels for electrochemical applications", *J. Non-Cryst. Solids*, **225**, 74 (1998).
11. J. Fricke and T. Tillotson, "Aerogels: production, characterization, and applications", *Thin Solid Films*, **297**, 212 (1997).
12. J. C. Farmer, D. V. Fix, G. V. Mack, R. W. Pekala, and J. F. Poco, *J. Appl. Electrochem.*, **26**, 1007 (1996).
13. J. C. Farmer, S. M. Bahowick, J. E. Harrar, D. V. Fix, R. E. Martinelli, A. K. Vu and K. L. Carroll, "Electrosorption of chromium ions on carbon aerogel electrodes as a means of remediating ground water", *Energy & Fuels*, **11**, 337 (1997).
14. Lawrence W. Hrubesh, "Aerogel applications", *J. Non-Cryst. Solids*, **225**, 335 (1998).
15. Andelman, M. D., "Flow-Through Capacitor", U.S. Patent No. 5,415,768 (1995).
16. Farmer, J., "Method and Apparatus for Capacitive Deionization, Electrochemical Purification, and Regeneration of Electrodes", U.S. Patent No. 5,425,858 (1995).
17. C. M. Yang, W. H. Choi, B. W. Cho, H. S. Han, K. S. Yun and W. I. Cho, "Porous carbon Aerogel-silica gel composite electrodes for capacitive deionization process", *J. of the Korean Electrochemical Society*, **7**, 38 (2004).