

## 과불소계 술폰화 이오노머막을 이용한 고부가가치 화학품 제조

심재구·박인기\*·이창현\*<sup>†</sup>

한국전력연구원, \*단국대학교 에너지공학과  
(2016년 4월 25일 접수, 2016년 4월 26일 수정, 2016년 4월 27일 채택)

### Perfluorinated Sulfonic Acid Ionomer Membranes for Valued Chemical Production

Jae Goo Shim, In Kee Park\*, and Chang Hyun Lee\*<sup>†</sup>

105, Munji-ro, Yuseong-gu, Daejeon, Korea electric power research institute, 34056, Korea

\*Department of energy engineering, Dankook University, 16890, Korea

(Received April 25, 2016, Revised April 26, 2016, Accepted April 27, 2016)

**요약:** 클로알칼리(CA) 멤브레인 셀은 대표적인 염수전해 시스템으로서 가성소다와 염소를 생산하는 염수전기분해 프로세스이다. CA 멤브레인 프로세스는 타 공정에 비해 낮은 에너지 소모량을 가져 CA산업에서 가장 선호되는 공정이다. CA프로세스에 사용되는 과불소계 술폰화 이오노머막은 CA프로세스의 핵심구성 요소이며, 양이온을 선택적으로 이동시키는 역할 및 배리어적인 역할을 제공한다. 하지만, CA 구동을 위해 충족되어야 하는 요소들에 대한 정보가 제한적이기 때문에 알맞은 CA분리막 적용을 위한 제품 간의 연구가 필요하다. 본 연구에서는 실제 셀 구동을 바탕으로 하여 상용 과불소계 분리막의 이온전도경향 및 전기화학적 성능 등을 평가하였다.

**Abstract:** The Chlor-alkali (CA) membrane cell is a major electrolysis system to produce valued chemicals such as chlorine gas and sodium hydroxide. The CA membrane process has been attracted in the industries, since it has relatively low energy consumption when compared with other CA processes. The key component in CA process is perfluorinated sulfonic acid ionomer membranes, which provide ion-selectivity and barrier properties to produced gases. Unfortunately, there is limited information to determine which factors should be satisfied for CA applications. In this study, the influences of PFSA membranes on CA performances are disclosed. They include ion transport behaviors, gas evolution capability, and chemical/electrochemical resistances under CA operation conditions.

**Keywords:** Chlor-alkali technology, membrane process, energy consumption, hydrogen current efficiency

#### 1. 서론

최근 이산화탄소 배출에 따른 온실가스 위협에 의하여 이산화탄소 포집기술에 대한 관심이 집중되고 있다. 이러한 이산화탄소 포집기술로는 건식 및 습식 포집공정이 있으며, 대표적인 습식 공정으로는 가성소다를 습식 흡수제로 사용하는 포집 기술을 들 수 있다[1]. 이산화탄소 포집기술에 사용되는 가성소다는 클로-알칼리(Chlor-Alkali; CA) 프로세스에 의해 생산된다[2-10].

CA프로세스는 염수를 전기분해하여 염소가스와 가성소다를 생산하고 부 반응에 의해 수소가스를 제조할 수 있는 공정이다[11,12] 대표적인 CA프로세스는 격막, 수은, 멤브레인 프로세스가 있으며, 수은 및 석면을 이용하는 다른 두 프로세스와는 달리 환경적인 오염요인이 적고, 저 에너지를 소비하는 공정방식에 의해 멤브레인 프로세스가 선호된다[13]. 2014년 기준 전 세계 CA공정시스템의 약 60%를 멤브레인 프로세스가 차지하고 있다[14]. 현재 멤브레인 프로세스 주요 이슈는 1) 에너지

<sup>†</sup>Corresponding author(e-mail: [chlee@dankook.ac.kr](mailto:chlee@dankook.ac.kr), <http://orcid.org/0000-0001-6717-3131>)

지 소비량감소 및 2) 내구성 향상에 있다[15].

CA 멤브레인 프로세스는 산화극(Anode), 환원극(Cathode), 양이온 교환막(polymer electrolyte membrane; PEM) 및 해수와 담수의 전해조 역할을 수행하는 플레이트로 구성된다[16]. 일반적으로, 고분자 분리막은 해수조에서 전해된 양이온을 선택적으로 담수조로 이동시키는 역할 및 해수와 담수를 분리시키는 배리어 적인 역할을 수행한다[17]. CA 프로세스 적용을 위한 분리막은 높은 이온전도도(예 :  $\text{Na}^+$  ion conductivity), 강염기(예 :  $> 32 \text{ wt}\% \text{ NaOH}$ )와 강산(예 :  $\text{Cl}_2$  및  $\text{HCl}$ )에 대한 우수한 내화학성, 염소 및 수소가스에 대한 배리어성, 전극계면에서 주어지는 산화 및 환원 분위기에 영향을 받지 않기 위한 높은 전기화학적 안정성과 높은 내열성( $\sim 60\text{-}90^\circ\text{C}$ ) 등이 요구된다[18,19]. 상기 조건을 만족하는 소재로는 양이온교환능을 지닌 과불소계 술폰화 이오노머(Perfluorinated sulfonic acid ionomer; PFSA)를 들 수 있다. PFSA는 화학적 내구성이 우수한 테플론(Polytetrafluoroethylene; PTFE) 주 사슬과 말단에 양이온 전도성을 갖는 황산기( $\text{SO}_3\text{H}$ )를 지닌 곁 사슬로 구성된다. PFSA계 멤브레인은 제조사마다 이온교환능 및 곁 사슬의 반복단위 구조 등의 변화에 따라 차별화 되어 있으며, DuPont사의 Nafion, Asahi Kasei사의 Aciplex 등의 제품명으로 판매되고 있다[20]. 하지만, CA 프로세스는 산업적으로 매우 중요한 기본화학제품을 제조하는 프로세스임에도 불구하고 CA와 같은 특수 분야에 대한 분리막 제품 간의 상호분석 및 연구가 제한적이며, 이미 상용화 개발이 완료된 연구이기 때문에 차세대 분리막 개발을 위한 제조사별의 기계적, 화학적 특성 및 전기화학적 특성의 상관관계에 대한 정보가 부족하다. CA 프로세스의 에너지 효율증대 및 장기운전을 고려함에 있어 각 제조사별 분리막의 특성은 분리막 연구에 핵심요소로 작용할 수 있다.

본 연구에서는 상용 분리막인 Asahi Kasei사의 Aciplex-F와 DuPont®사의 Nafion212의 기본물성 특성을 비교하고, 각각의 분리막의 실제 셀 구동을 바탕으로 하여 전기화학적 성능 등을 평가하였다. 또한 최종적으로 얻어진 결과를 토대로 CA 프로세스 에너지 효율향상을 위한 제조사별 분리막 특성의 상관관계를 규명코자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 분리막 처리

본 연구에서 사용된 양이온 전도성 고분자 분리막은 Asahi Kasei사에서 제조된 Aciplex-F (평균두께 =  $250 \pm 0.2 \mu\text{m}$ )와 Dupont®사에서 제조된 Nafion212 (평균두께 =  $60 \pm 0.1 \mu\text{m}$ ) 분리막을 2일 이상 염 처리시킨 후 충분히 수화시켜 이용하였다. 분리막의 염 처리를 위해서 사용된 NaCl (sodium chloride, 99.0%)은 삼전화학(SAMCHUN chemical, Korea)에서 구입하여 사용하였다. 또한, 실험에 앞서 셀 전체의 충분한 유량공급 및 안정화를 위하여 전력공급 이전에  $25 \text{ mL min}^{-1}$ 의 유량으로 10분 이상 애노드 및 캐소드의 전해액을 순환시켰다.

### 2.2. CA시스템 구성

본 연구에서는  $100 \text{ cm}^2$ 의 활성화 면적을 가진 CA 셀(CNL energy, Korea)을 이용하였으며, 염수 및 초순수의 원활한 공급과 내화학성 및 반응효율 향상을 위하여 표면 처리된 바이폴라 플레이트를 애노드 및 캐소드에 각각 적용하였다.

전극으로는 Ti 전극(CNL energy, Korea)(평균두께 =  $340 \pm 0.5 \mu\text{m}$ )이 애노드 및 캐소드 전극으로 사용되었다.

CA 셀 구동 시 부반응에 의해 발생된 수소기체에 의한 분극현상을 최소화 하기 위해 카본클로스(WOS 1002, CE-Tech, Taiwan)를 사용하여 캐소드 전극에서 발생하는 수소의 원활한 배출을 유도하였다.

반응에 사용된 전해액으로 캐소드에는 초순수가 사용되었으며, 애노드에는 NaCl (purity = 99.0%, Samchun chemical, Korea) 25 wt%의 염수농도를 유지하여 SIMDOS10 (KNF, France) 다이어프램 펌프를 통해  $25 \text{ mL min}^{-1}$  유량으로 각각 순환시켰다. 셀 및 솔루션의 온도는  $20\text{-}90^\circ\text{C}$ 까지  $10^\circ\text{C}$  간격으로 측정되었으며 온도 조절은 LabVIEW (National Instruments, USA)로 이루어졌다.

셀에 전력 공급은 내부 과전압 발생을 방지하기 위하여  $4.0 \text{ V}$  이하로 제한하였으며  $24 \text{ A}$  ( $100 \times 0.24 \text{ A/cm}^2$ )의 전류밀도로 파워서플라이(EDP 3050, PNCYS, Korea)를 이용해 전류량을 공급하였다. 전체적인 CA 시스템 구성은 Fig. 1과 같다.

### 2.3. 기본물성분석 및 평가

제조사별 상용막의 흡수율(water uptake, (%))은 eqn. (1)을 이용하여 계산하였다.

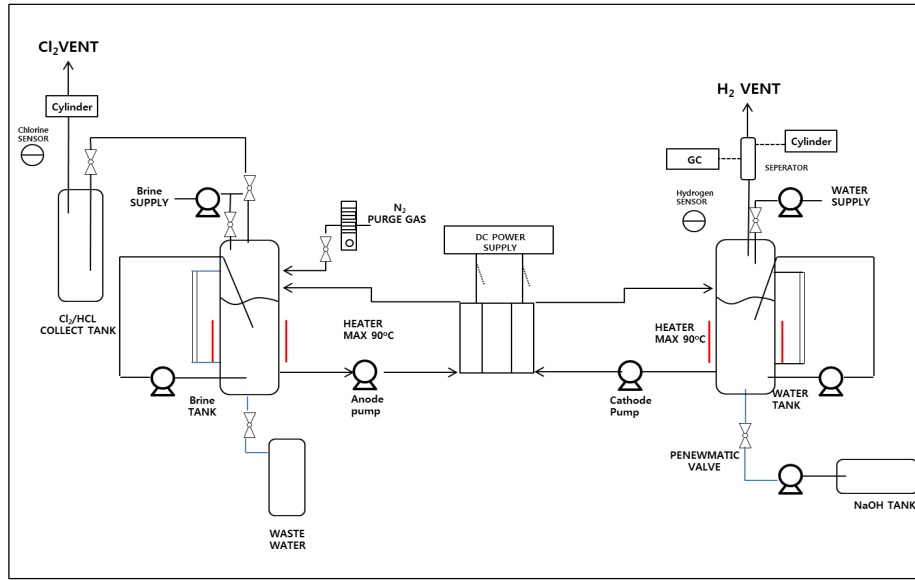


Fig. 1. Schematic diagram of the CA test apparatus.

$$W = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100 \tag{1}$$

여기서,  $W_w$ 는 완전히 수화된 상태의 막을 일정한 크기의 샘플(샘플크기 :  $1 \times 4 \text{ cm}^2$ )을 24시간 동안 물에 담근 후 측정하였고,  $W_d$ 는 완전건조상태의 막으로  $90^\circ\text{C}$ 의 진공에서 24시간 동안 건조한 후 측정하였다.

Density ( $\text{g cm}^{-3}$ ) 측정을 위해 동일한 크기의 샘플(샘플크기 :  $1 \times 4 \text{ cm}^2$ )을 가지고, 아래 eqn. (2)를 이용하여 구하였다.

$$D = \frac{W}{(l_1 \times l_2 \times T)} \tag{2}$$

$W$ 는 막의 무게(g)를 의미하고,  $l_1$ 과  $l_2$ 는 각각 막의 가로길이(cm)와 세로길이(cm)를 의미한다.  $T$ 는 막의 두께( $\mu\text{m}$ )를 의미한다.

제조사별 상용막을 이용한  $\text{Na}^+$ 이온전도도( $\text{Scm}^{-1}$ )는 초순수 조건하에 특정온도범위에서 교류임피던스법(Alternating current impedance spectroscopy)을 이용하여 막 저항을 측정 한 후, 아래 eqn. (3)을 이용하여 계산하여 얻어졌다[17].

$$\sigma = \frac{l}{R \times S} = \frac{l}{R \times (d \times w)} \tag{3}$$

여기서,  $l$ 은 백금간의 간격(cm),  $R$ 은 저항(ohm),  $S$ 는 전해질막의 단면적( $\text{cm}^2$ ),  $d$ 와  $w$ 는 전해질막의 두께( $\mu\text{m}$ )와 폭(cm)을 의미한다.

2.4. 전기화학분석 및 평가

CA프로세스에서 가장 많은 생산단가로 소비되는 요소는 전해반응에 필요한 전기에너지이며, 일반적으로 셀 성능 평가를 위해 전체생산량대비 사용되는 에너지 소모량을 기준으로 정한다. 따라서, 본 실험에서도 동일한 두 가지 상용 막의 셀 성능평가를 실시하였으며, eqn. (4)와 같은 유도식을 이용하여 에너지 소모량을 계산할 수 있다.

$$\text{Energy consumption [MWh/ ton Cl}_2\text{]} = \frac{\left(\frac{1,000,000 \text{ g Cl}_2}{1 \text{ ton Cl}_2}\right) \times \left(\frac{1 \text{ MWh}}{1,000,000 \text{ Wh}}\right)}{\left(\frac{1}{\text{Applied power [W]}} \times \frac{\text{Cl}_2 \text{ production [L]}}{\text{day}} \times \frac{1 \text{ day}}{24 \text{ h}} \times \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{22.4 \text{ L Cl}_2} \times \frac{70.9 \text{ g Cl}_2}{1 \text{ mol Cl}_2}\right)} \tag{4}$$

반응을 통하여 얻어지는 수소( $\text{H}_2$ ) 및 염소( $\text{Cl}_2$ )는 외부와 차단된 기액분리장치를 통과하여 정밀한 실린더를 이용해 측정되며, 염소가스는 산소에 비하여 물에 대해 매우 높은 Solubility를 가지기 때문에 측정오차를 발생시킬 수 있어 부 반응으로 발생된 수소와 화학양론적인 비교를 실시하였다. 모든 측정은 5회씩 실시되었으며, 평균값을 이용하여 에너지 소모량 분석을 실시하였다.

CA셀의 전류효율을 측정하기 위해 캐소드 전극의 부

**Table 1.** Water Uptake Characteristics of Nafion212 and Aciplex-F

Sample	Measurement Condition	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Water uptake (%)	Density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$\text{H}^+$ ion conductivity (S/cm)	Density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
Nafion212	Dry	31	22.58	1.94	0.1	1.94
	Wet	38		1.85		1.85
Aciplex-F	Dry	268	4.47	1.23	0.03	1.23
	Wet	280		1.20		1.20

반응으로 발생하는 수소가스의 GC (Agilent Technologies, USA) 분석을 통하여 수소가스의 농도를 측정하고, 에너지 효율을 eqn. (5)를 통하여 계산하였다

Current efficiency [%] =

$$\frac{\text{Hydrogen gas production [L]} \times \text{Hydrogen concentration [\%]} \times \frac{1 \text{ mol}}{22.4 \text{ L}} \times \frac{2 \text{ g H}_2}{1 \text{ mol}} \times \frac{26.8 \text{ Ah}}{1 \text{ g H}_2}}{\text{Theoretical current input [Ah]}} \quad (5)$$

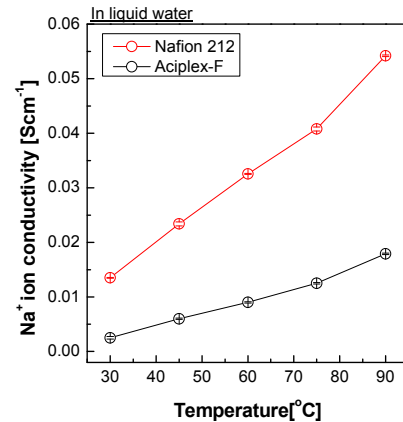
### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 제조사별 분리막의 물성평가

CA시스템 구동조건에서 분리막의 낮은 함수율과 높은 치수안정성 확보는 분리막의 안정적인 삼상계면형성과 장기운전성능에 중요한 요소이다. 분리막의 함수율이 높은 경우, CA 시스템의 구동조건 특성상 강산 및 강염기 수용액에 노출되며, 단위부피 내 황산기의 농도회석이 발생하여 양이온전도성( $\text{Na}^+$  ion conductivity)이 감소한다. 또한, 팽윤도가 높아지면 시스템 on-off 간 내부 전극과 분리막 사이에 유격이 발생되어 심각한 계면문제를 야기할 수 있고, 전체적인 셀 성능감소에 원인이 될 수 있다. Table 1은 본 실험에서 사용된 분리막의 함수율 및 기본 물성 측정결과를 보여준다. 실험을 통해 얻어진 건조상태의 Nafion212 및 Aciplex-F 분리막의 밀도는 각각  $1.94 \text{ g}/\text{cm}^3$ 와  $1.23 \text{ g}/\text{cm}^3$ 이며, 일정시간 물에 노출시킨 후 Nafion212 막과 Aciplex-F 막의 밀도는 각각  $1.85 \text{ g}/\text{cm}^3$ 와  $1.20 \text{ g}/\text{cm}^3$  밀도를 가졌다. Nafion212 막과 Aciplex-F 막의 함수율은 각각 22.58, 4.47%으로 Aciplex-F가 Nafion212에 비해 매우 낮은 함수율을 가짐을 확인할 수 있었다. 이러한 Aciplex-F의 특성은 CA 시스템 구동 시 강산, 강염기 분위기에 자유로우며, 내구성 유지에 따른 장기운전성능을 확보할 수 있다.

#### 3.2. 제조사별 분리막의 이온전도성

Fig. 2는 CA 셀 성능에 직접적인 영향을 주는 양이온전도도( $\text{Na}^+$  ion conductivity)에 관한 정보를 보여준다.

**Fig. 2.**  $\text{Na}^+$  conductivity of Nafion212 and Aciplex-F.

Nafion212와 Aciplex-F 분리막의 양이온전도도를 비교하였을 때 모든 온도범위(30~80°C)에서 온도가 증가함에 따라 이온전도도가 증가하였으며, 전체적으로 Nafion212가 Aciplex-F 분리막에 비해 우수한 이온전도도 값을 가짐을 확인할 수 있었다. CA 프로세스의 운전조건인 90°C에서 Nafion212 및 Aciplex-F 이온전도도는 각각 0.05 S/cm와 0.015 S/cm로 나타났으며 이러한 이온전도특성으로 고효율의 셀 성능을 가짐을 예측할 수 있다. 이러한 근거는 전기화학반응에서의 이온전달능력이 1) 대류(convection), 2) 자기장(migration), 3) 확산(diffusion) 요소에 따라 변화되며, 동일한 대류 및 자기장에서 각각의 분리막의 확산에 따른 양이온전달거동이 산화 및 환원반응을 통해 생성된 반응물의 원활한 이동과 배출을 돕기 때문이다.

#### 3.3. 제조사별 분리막의 에너지 소모량

Fig. 3은 실제 셀 구동을 통한 염소가스 생산 및 상용 막의 에너지 소모량을 보여준다. 실험은 20°C에서부터 CA 셀의 상업용 구동조건인 90°C까지 측정되었다. 일반적으로 CA셀에서 염소가스의 생산량은 온도에 따른 활성화도에 따라 증가하며, 이는 동일한 전기량 대비 생산도가 증가하는 결과를 가지기 때문에 역으로 에너지 소

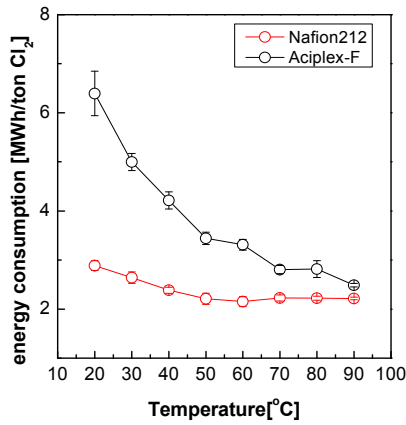


Fig. 3. Energy consumption comparison of CA system on the basis of Cl<sub>2</sub> production.

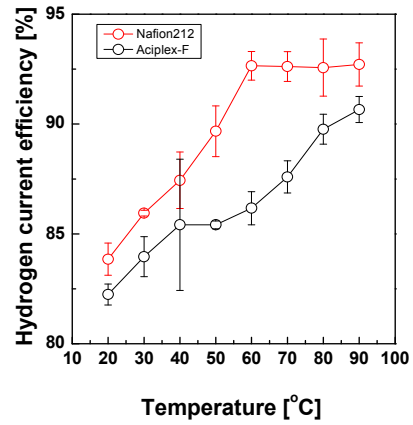


Fig. 5. Hydrogen current efficiency of CA system on the basis of H<sub>2</sub> production.

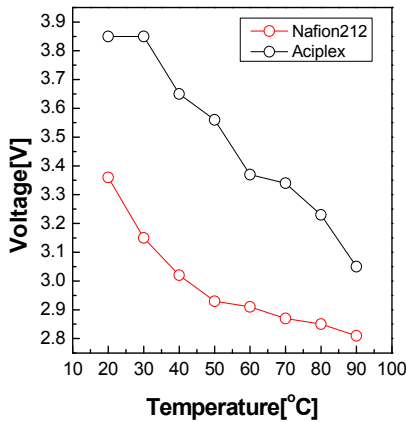


Fig. 4. Voltage comparison of CA system on the basis of Cl<sub>2</sub> production.

모양은 감소된다. 실험을 통해 Nafion212 및 Aciplex-F 분리막도 20~80°C 구간에서는 분리막 이온전도성 경향과 동일하게 Nafion212가 Aciplex-F에 비해 매우 낮은 에너지 소모량을 가짐을 확인할 수 있었다. 하지만, 90°C 구간에서는 이온전도성 특성과 상이하게 Aciplex-F의 에너지 소모량이 Nafion212와 거의 동일한 수준을 보여주었다. 이러한 원인은 구간별 인가되는 전압 변화(Fig. 4)에서 찾을 수 있다. CA 프로세스의 전체반응에 대한 이론전압 값이 2.2 V인데 반해 Aciplex-F 분리막의 경우 온도구간별 3.85~3.05 V의 전압인가가 이루어짐을 확인할 수 있었다. CA프로세스의 특성상 전력량의 증가와 생산량의 증가가 일정하게 비례하지 않으며, 정전류 구동 시 부 반응 및 분리막 표면에서 발생하는 계면저항의 증가로 인해 에너지 손실이 발생하게 된다. 하지만, 온도에 따른 활성도의 증가로 70°C 부근에서부터

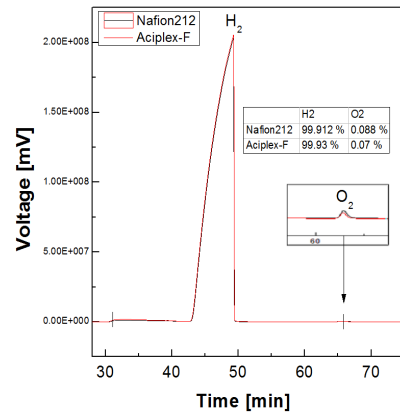


Fig. 6. Concentration of produced hydrogen and oxygen.

Aciplex-F 내부저항이 점차 감소되어 90°C 인가전압이 Nafion212의 인가전압과 유사한 전압대를 유지하는 특징을 가짐을 확인할 수 있었다. 이러한 분리막의 특성은 CA의 분리막 선정에 있어서, 단순히 고이온전도성 분리막의 선택이 최선의 CA 성능을 이끌어 낼 수 있는 요지가 아닌 또 다른 핵심 요소의 존재를 의미한다.

### 3.4. 제조사별 분리막의 전류 효율

Fig. 5는 실제 셀 구동을 통한 수소 전류효율을 나타낸다. 실험결과 이온전도도 및 에너지소모량 분석결과와 일치하게 Nafion212 분리막이 Aciplex-F 분리막에 비해 20~80°C 구간에서는 높은 수소 전류효율 경향을 보였으며, 상업적 구동조건인 90°C에서는 각각 92.71%와 90.66%로 유사한 수소전류효율을 가짐을 확인할 수 있었다. 또한, CA프로세스의 수소 전류효율 도출을 위해 부반응을 통해 생산된 혼합가스의 GC결과를 보면

(Fig. 6) 90°C에서 Nafion212와 Aciplex-F의 발생되는 혼합가스 중 수소가스가 각각 99.91, 99.93%로 나타났으며 0.09%와 0.07%는 과전압에 의한 산소가 발생됨을 확인할 수 있었다. 이는 에너지 소모량분석에서 언급하였던 과전압 감소에 따른 안정적인 전해반응이 이루어짐을 뒷바침할 근거가 될 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 제조사별 양이온 전도성 고분자 분리막을 염 처리 과정을 거친 후 실험에 사용하였다. 제조사별 막의 성능평가를 위해 기본물성 및 함수율, 이온 전도도, 에너지소모량, 수소 전류 효율에 대한 실험을 진행하였다. 이를 통해 얻어진 결과는 다음과 같다.

실험을 통해 Nafion212 및 Aciplex-F 건조상태의 분리막의 밀도는 각각 1.94 g/cm<sup>3</sup>와 1.23 g/cm<sup>3</sup>이며, 일정 시간 물에 노출시킨 후 Nafion212 막과 Aciplex-F 막의 밀도는 각각 1.85 g/cm<sup>3</sup>와 1.20 g/cm<sup>3</sup> 밀도를 가졌다. Nafion212 막과 Aciplex-F 막의 함수율은 각각 22.58, 4.47%으로 Aciplex-F가 Nafion212에 비해 매우 낮은 함수율을 가짐을 알 수 있었다.

Nafion212와 Aciplex-F 분리막의 양이온전도도를 비교하였을 때 전체적으로 Nafion212가 Aciplex-F 분리막에 비해 우수한 이온전도도 값을 가졌다. CA 프로세스의 운전조건인 90°C에서 Nafion212 및 Aciplex-F 이온 전도도는 각각 0.05 S/cm와 0.015 S/cm로 나타났으며 이러한 이온전도특성으로 고효율의 셀 성능을 가질 것으로 예측되었다.

실험을 통해 Nafion212 및 Aciplex-F 분리막의 에너지 소모량 분석은 20~80°C 구간에서 이온전도성 경향과 동일하게 Nafion212가 Aciplex-F에 비해 매우 낮은 에너지 소모량을 가짐을 알 수 있었다. 하지만, 70°C 부근에서부터 Aciplex-F 내부저항이 점차 감소되어 90°C 구간에서는 이온전도성 특성과 상이하게 Aciplex-F의 에너지 소모량이 Nafion212와 거의 동일한 수준을 보여주었다.

Nafion212 분리막이 Aciplex-F 분리막에 비해 20~80°C 구간에서는 높은 수소 전류효율 경향을 보였으며, 상업적 구동조건인 90°C에서는 각각 92.71%와 90.66%로 유사한 수소전류효율을 가짐을 확인할 수 있었다. 또한, CA프로세스의 수소 전류효율 도출을 위해 부 반

응을 통해 생산된 혼합가스의 GC분석결과, 90°C에서 Nafion212와 Aciplex-F의 발생되는 혼합가스 중 수소가스가 각각 99.91, 99.93%로 나타났으며 0.09%와 0.07%는 과전압에 의한 산소가 발생됨을 확인하였다.

#### 감 사

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20153010031920).

#### Reference

1. M. Bernal, M. Sanchez-Monedero, C. Paredes, and A. Roig, "Carbon mineralization from organic wastes at different composting stages during their incubation with soil", *Agric. Ecosyst. Environ.*, **69**, 175 (1998).
2. J. Chlistunoff, "Advanced chlor-alkali technology", pp. 28-33, NM, USA (2005).
3. R. Chen, V. Trieu, B. Schley, H. Natter, J. Kintrup, A. Bulan, R. Weber, and R. Hempelmann, "Anodic electrocatalytic coatings for electrolytic chlorine production: A review", *Z. Phys. Chem. (N F.)*, **227**, 651 (2013).
4. N. Furuya and H. Aikawa, "Comparative study of oxygen cathodes loaded with Ag and Pt catalysts in chlor-alkali membrane cells", *Electrochim. Acta.*, **45**, 4251 (2000).
5. Y. Kiros, M. Pirjamali, and M. Bursell, "Oxygen reduction electrodes for electrolysis in chlor-alkali cells", *Electrochim. Acta.*, **51**, 3346 (2006).
6. L. Lipp, S. Gottesfeld, and J. Chlistunoff, "Peroxide formation in a zero-gap chlor-alkali cell with an oxygen-depolarized cathode", *J. Appl. Electrochem.*, **35**, 1015 (2005).
7. T. Mirzazadeh, F. Mohammadi, M. Soltanieh, and E. Joudaki, "Optimization of caustic current efficiency in a zero-gap advanced chlor-alkali cell with application of genetic algorithm assisted by artificial neural networks", *J. Environ. Chem. Eng.*,

- 140, 157 (2008).
8. Y. Takasu, W. Sugimoto, Y. Nishiki, and S. Nakamatsu, "Structural analyses of RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/Ti and IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/Ti anodes used in industrial chlor-alkali membrane processes", *J. Appl. Electrochem.*, **40**, 1789 (2010).
  9. X. Wang, H. Teichgraeber, A. Palazoglu, and N. H. El-Farra, "An economic receding horizon optimization approach for energy management in the chlor-alkali process with hybrid renewable energy generation", *J. Process. Control.*, **24**, 1318 (2014).
  10. Z. Yi, C. Kangning, W. Wei, J. Wang, and S. Lee, "Effect of IrO<sub>2</sub> loading on RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> anodes: a study of microstructure and working life for the chlorine evolution reaction", *Ceram. Int.*, **33**, 1087 (2007).
  11. S. Lakshmanan and T. Murugesan, "The chlor-alkali process: Work in progress", *Clean Technol. Environ. Policy*, **16**, 225 (2014).
  12. A. L. Antozzi, C. Bargioni, L. Iacopetti, M. Musiani, and L. Vázquez-Gómez, "EIS study of the service life of activated cathodes for the hydrogen evolution reaction in the chlor-alkali membrane cell process", *Electrochim. Acta.*, **53**, 7410 (2008).
  13. M. Seko, "The ion-exchange membrane, chlor-alkali process", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **15**, 286 (1976).
  14. I. K. Park and C. H. Lee, "Chlor-alkali membrane process and its prospects", *Membr. J.*, **25**, 203 (2015).
  15. H. Choi, O.-H. Kim, M. Kim, H. Choe, Y.-H. Cho, and Y.-E. Sung, "Next-generation polymer-electrolyte-membrane fuel cells using titanium foam as gas diffusion layer", *ACS. Appl. Mater. Interfaces.*, **6**, 7665 (2014).
  16. I. Moussallem, J. Jörisen, U. Kunz, S. Pinnow, and T. Turek, "Chlor-alkali electrolysis with oxygen depolarized cathodes: history, present status and future prospects", *J. Appl. Electrochem.*, **38**, 1177 (2008).
  17. S. E. Kang and C. H. Lee, "Perfluorinated sulfonic acid ionomer-PTFE pore-filling membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells", *Membr. J.*, **25**, 171 (2015).
  18. A. Jalali, F. Mohammadi, and S. Ashrafizadeh, "Effects of process conditions on cell voltage, current efficiency and voltage balance of a chlor-alkali membrane cell", *Desalination.*, **237**, 126 (2009).
  19. D.-H. Kim and M.-S. Kang, "Preparation and characterizations of ionomer-coated pore-filled ion-exchange membranes for reverse electrodialysis", *Membr. J.*, **26**, 43 (2016).
  20. D. Brandell, J. Karo, A. Liivat, and J. O. Thomas, "Molecular dynamics studies of the Nafion®, Dow® and Aciplex® fuel-cell polymer membrane systems", *J. Mol. Model.*, **13**, 1039 (2007).