

과산화수소 발생을 위한 전해셀용 양성자 교환 막의 비교

유선경 · 김한주 · 김태일[†] · Gigla Tsurtsunia^{††} · 박수길^{*}

충북대학교, [†](주)시온텍

^{††}R. Agladze Institute of Inorganic Chemistry & Electrochemistry

(2007년 4월 25일 접수 : 2007년 10월 18일 채택)

The Comparative Study of Different Membranes for Electrolytic Cell for the Hydrogen Peroxide Generation

Sun-Kyung You · Han-Joo Kim · Tae-Il Kim[†] · Gigla Tsurtsunia^{††}, and Soo-Gil Park^{*}

Chungbuk Nat'l Univ, [†]Siontech Co, Ltd,

^{††}R. Agladze Institute of Inorganic Chemistry & Electrochemistry.

(Received April 25, 2007 : Accepted October 18, 2007)

초 록

과산화수소의 발생은 일반적으로 유기 산화제를 포함한 산업적 프로세스의 넓은 분야에 응용된다. 과산화수소는 펄프와 제지 공업의 기계적, 화학적 처리를 위하여 사용되고 염소를 기초로 둔 화학제품에 알칼리 처리로 사용된다. 본 연구에서는 Nafion과 러시아 양이온 교환막인 MK-40, 제조된 SPEEK막을 가스확산전극이 포함된 과산화수소 발생용 전해 셀에서 비교 실험한다. 다른 양성자 교환막에 효과에 따른 과산화수소 발생의 전기화학적 셀의 전압과 전류 효율, 에너지 소모를 연구한다.

Abstract : There is great interest in the applicability of generated hydrogen peroxide to a variety of industrial processes, usually involving oxidation of organics. Hydrogen peroxide is now employed for the bleaching as well as mechanical and chemical treatment in the pulp and paper industries. It addition, it is considered as an agent to displace 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 generation has been studied.

Keywords : Hydrogen peroxide, Electrogenerate, Membrane, SPEEK

1. 서 론

최근 과학 · 산업 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. 특히 이들은 오폐수처리, 제지 · 펄프 산업의 표백공정, 연료전지 분야뿐만 아니라 음용수분야(가정, 단체급식소, 간이정수시설), 식품산업, 방류수살균, 냉각탑, 중수살균, 양축농가, 보건위생 등의 다양한 산업분야에 널리 적용되고 있으며 그 수요도 점점 증가하고 있는 실정이다. 산화제로서 고체염소나 차아염소산나트륨의 주입은 소형의 간이정수시설 이하에서 정수처리를 위해서만 사용이 가능하고, 염소 가스는 전문 관리자가 있는 대형 정수장에서 사용

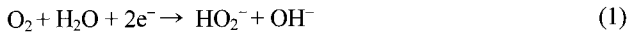
할 수 있으나 염소부산물을 발생하는 단점이 있다. 그러나 전기 분해식 산화제 발생장치는 물의 전기분해에 의해 오존, 과산화수소, 산소, OH라디칼 등과 용존 염소이온, 황산이온, 탄산이온에 의해 차아염소산 및 과산화물과 같은 다양한 복합 산화제를 발생시킬 수 있다.^{1,2)}

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 전해 셀은 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

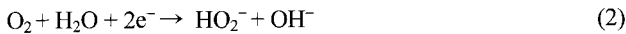
*E-mail: sgpark@cbnu.ac.kr

산소와 물이 결합하여 생성된다. 알칼리 매개체안의 $\text{HO}^{\cdot 2}$ 이온은 과산화수소의 공액결합에 기초를 두고 양극의 반응에 의해 생성된다.³⁻⁶⁾

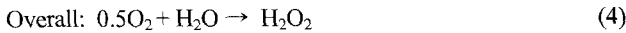


분극현상 연구는 pH 3의 0.5M NaSO_4 용액에서 potentiostatic, potentiodynamic과 galvano-static으로 수행한 결과 전기화학 반응장치의 양극에서 H_2O_2 의 분해를 보였고,⁷⁾ 이와 마찬가지로 벌크용액안의 화학적 분해는 Ti-IrO₂ 음극에서의 H_2O_2 의 산화보다 낮은 속도로 일어난다. 양성자 이온 막 반응의 전기분해는 분할되지 않은 셀 안의 수행하여 발생한 테스트와 비교하였을 때 H_2O_2 의 전기적 발생은 더 높은 전류 효율을 보였다. 본 반응은 막과 전극에 의해 생성된다.

Gas-diffusion cathode (Catholyte 1M NaOH):



Ti-IrO₂ anode (Anolyte 1M H₂SO₄):



양성자 막을 통한 음극에서 양극까지 양성자 이동은 화학적 안정성과 높은 양성자 전도도, 낮은 과산화수소의 투과도 및 낮은 가격의 특성을 갖는다. 일반적으로 과산화수소 발생용 양성자 교환 막으로 많이 사용되는 Nafion은 화학적 안정성과 높은 전도도를 가지고 있으나 높은 가격과 적용 분야의 제한성이 있다. 최근에는 직접 메탄올 연료전지의 여러 종류의 양성자 교환 막이 사용되고 한 예로 술폰기를 포함한 탄산화수소계 고분자 물질인 Sulfonated(poly ether ether ketone)(SPEEK) membrane를 본 실험에 적용하였다. SPEEK는 화학적으로 안정하며 높은 전도도 및 낮은 가격을 갖는다. 본 연구에서는 가스확산전극을 사용한 과산화수소 발생장치에서 양성자 교환 막의 성능을 비교하였다. 본 연구에서는 가스 확산전극을 사용한 과산화수소 발생장치에서 러시아 양이온 교환 막 MK-40과 SPEEK, 그리고 Nafion 시리즈 막을 비교하였다. 전기화학적 셀 전압에서 양성자 교환 막의 영향에 따른 과산화수소 발생 장치의 전류 효

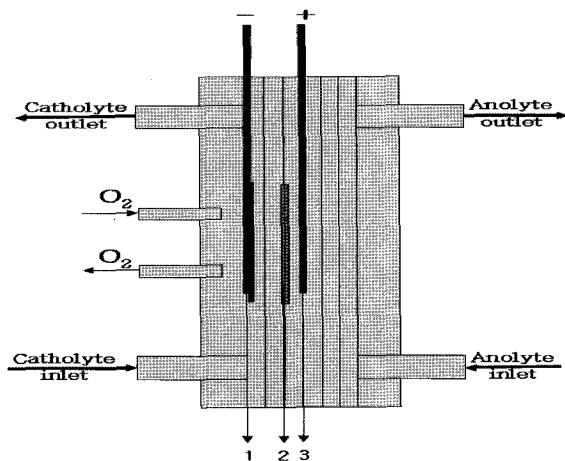


Fig. 1. Set-up and components of the electrochemical cell. Legend : (1) Polymethylmetacrylate plates with manifolds for electrolyte and gas inlet and outlet, (2) Nickel mesh as a current feeder, (3) Gas-diffusion electrode.

율과 에너지 소비를 연구하였다.

2. 실험

2.1. 전기화학 셀의 제작

과산화수소 발생을 위한 전기화학적 셀의 구조는 Fig. 1에 나타내었다. 셀은 polymethylmetacrylate을 이용하여 10×10 cm으로 제작하였다. 양극은 E-TEK Inc의 carbon cloth위에 PTFE를 코팅한 산소 확산 전극을 3×3 cm의 사이즈로 하여 이용하였다. 가스 확산 양극쪽의 니켈 메쉬는 집전체로 이용하고 2×2 cm의 사이즈로 40 ml/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 250 ml의 양으로 600 ml/min의 유속으로 공급하였다. 과산화수소는 물을 기초로 제조되며, 제조된 과산화수소는 0.5 ml의 기준 양을 채취하여 0.1N KMnO₄를 이용하여 그 발생량을 측정하였다.

2.2. SPEEK막의 제조

SPEEK는 Victrex사의 poly ether ether ketone(PEEK)과 황산을 이용하여 제조하였다. 우선 PEEK의 기존에 함유한 수분을 제거하기 위하여 120°C에서 하루 건조하며 건조된 PEEK는 순수한 황산을 이용해 약 55°C에서 7시간 정도 교반하여 술폰네이션을 진행한다. 제조된 SPEEK는 황산화 정도가 57%이하가 되도록 제조하며, 그 이상이 되었을 경우 SPEEK 막의 수분 결합도가 높아져 수분에 의하여 분괴하는 현상을 야기한다. 이를 위해 수차례 증류수로 세척하여 pH가 중성이 되도록 한 후 건조하여 얻는다. 얻어진 SPEEK는 유기용매 Demethyl formamide (DMF)에 용해하고 PVDF-Co-HEP를 첨가하여 제조한다. 제조된 혼합용액은 실온과 유기 용매 제거 온도, 그리고 수분제거 온도에서 각각 건조시킨 후, 0.5M의 NaOH와 1M의 HCl에 함침시켜 페놀프탈레인 용액에 적정하여 얻는다.⁸⁻⁹⁾

2.3. 분석 방법

Fig. 2는 과산화수소 발생을 위한 전기화학 반응의 실험장치의 모식도로 Polymethyl metacrylate로 제작하였고 집전체로는

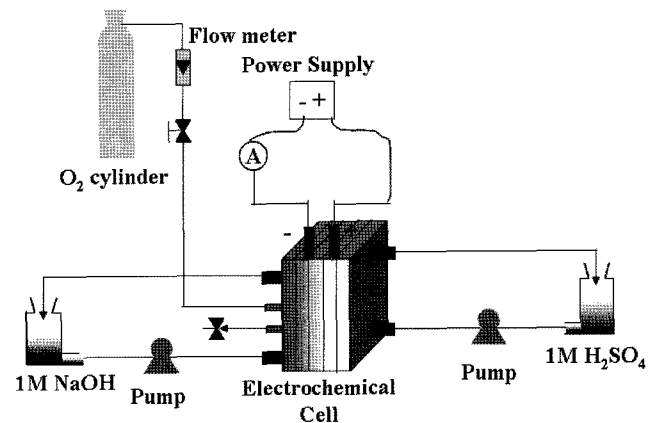


Fig. 2. Experimental set-up of the flow electrochemical reactor for generation of Hydrogen peroxide.

Table 1. Proton conductivity of proton exchange membrane. ; frequency : 100KHz ~ 100mHz, Temperature : 20

Sample	Thickness (l)	Area (S)	Re	Conductivity
Nafion 112	60	1*2=2	0.246242	1.22*10 ⁻² s/cm
Nafion 117	215	1*2=2	0.79636	1.35*10 ⁻² s/cm
Nafion 342	185	1*2=2	0.378119	1.69*10 ⁻² s/cm
Nafion 342 mesh	320	1*2=2	0.490572	2.17*10 ⁻² s/cm
MK-40	500	1*2=2	0.976113	2.56*10 ⁻² s/cm
SPEEK/PVDF	70	1*2=2	0.21547	1.62*10 ⁻² s/cm

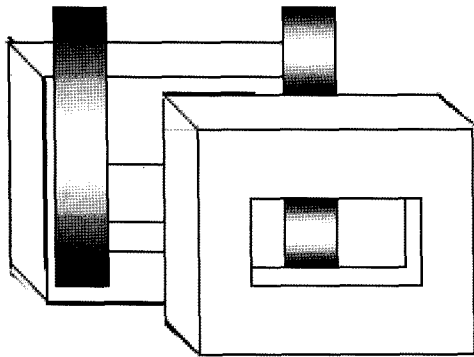


Fig. 3. The conductivity cell system for ion conductivity measurement.

니켈 메쉬를 이용하였다. 또한 가스 확산 전극과 고무 가스킷, 양성자 교환막과 실리콘 패드의 안의 Ti-IrO₂의 음극 메쉬를 이용하여 셀을 구성하였다. Table 1은 막의 양성자 전도도 결과이다. 100 MHz에서 100 mHz의 주파수 범위에서 각각의 저항을 이용하여 식(5)을 유도하여 전도도(s)를 측정하였다.

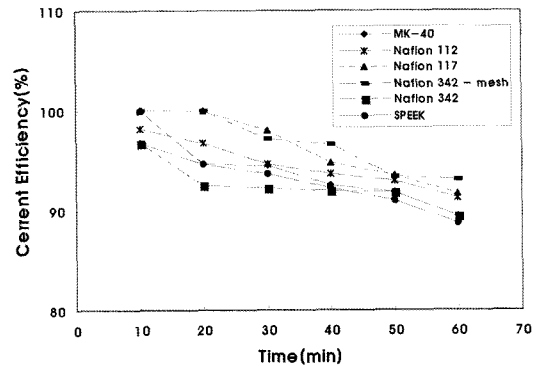
$$\sigma = l/RS \tag{5}$$

l은 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 SEM JEOL 6400F를 이용하였다.

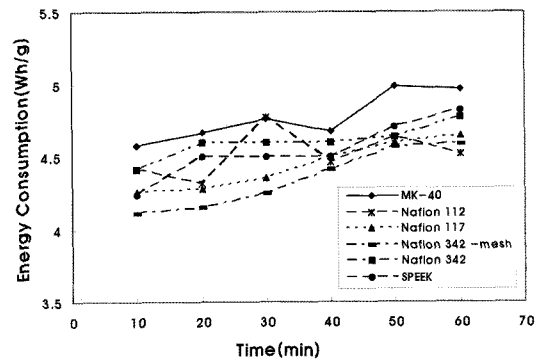
3. 결과 및 고찰

Fig. 4을 보면 다른 양성자 교환 막에 따른 1M의 NaOH 250 ml용액의 시간에 의한 전압과 전류 효율, 그리고 이에 상응하는 전력 소비를 보여준다. 전기분해는 0.2A에서 1시간 동안 20°C의 온도에서 수행되며 시간에 따른 전류 효율의 감소는 모든 테스트에 나타내어진다. 각각의 교환막에 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 되어 전압이 상승하게 된다.

Table 1는 막의 양성자 전도도 결과이다. 전도도 결과 SPEEK/PVDF 막은 Dupont사의 Nafion 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 가만 한다면 SPEEK/PVDF 막의 이온 전도도는 연료전지용 양성자 교환막으로 응용



(a)



(b)

Fig 4. Current efficiency (a) & Energy Consumption (b) of electrolytic cell as a function of time. Temperature 20°C. Current 0.2A(0.05A/cm²)

이 가능하다고 사료된다. 또한 Fig. 5의 SEM을 통한 막의 표면을 관찰을 통해서 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 Nafion 시리즈의 막은 보고되어진 전처리를 통하여도 불순물의 제거가 완전하지 않은 결과에 따라서 과산화수소 발생 시 전류효율 및 에너지 소비에서의 감소폭이 큰 것으로 나타내어진다.

4. 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 과산화수소가 발생하였다. 제조된 SPEEK/PVDF의

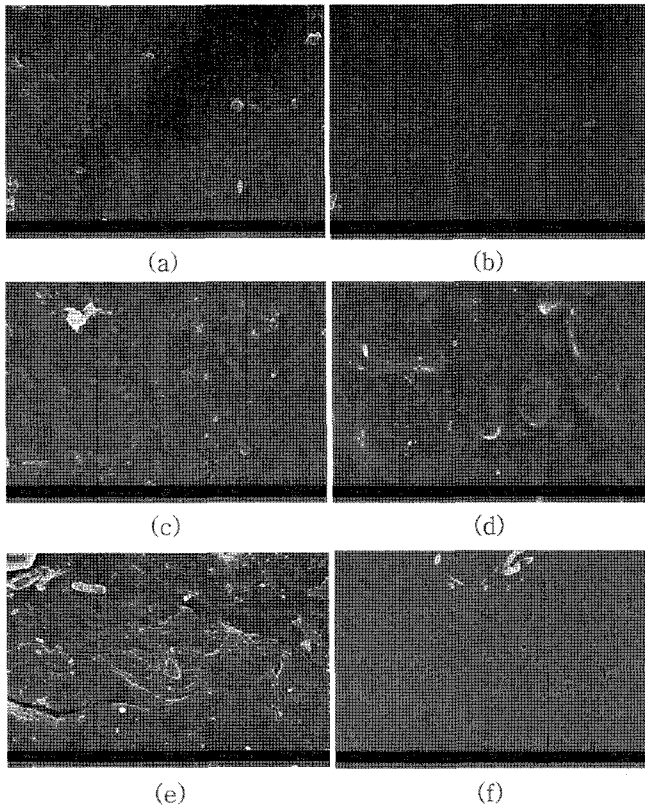


Fig. 5. Observation of membrane surface via SEM. (a) Nafion 112, (b) Nafion 117, (c) Nafion 342, (d) Nafion 342 mesh, (e) MK-40, (f) SPEEK/PVDF.

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 연료로 이용하는 것에 최종 목표를 두고 연구를 진행하고 있다.

감사의 글

본 연구는 2006년도 산업자원부의 국제공동연구개발 사업의 연구비로 진행되었습니다. 이 논문은 2007년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비지원에 의하여 연구되었습니다.

참고문헌

1. P. C. Foller, R. T. Bombard, 'Process for the electrochemical preparation of hydrogen peroxide' J. Appl. Electrochem. **25**, 613 (1995)
2. D. Pletcher. 'Indirect oxidations using electrogenerated hydrogen peroxid' e Acta Chem.. Scand, **53**, 745 (1999)
3. C. W. Oloman, A. P. Watrinson, 'Hydrogen-peroxide production in trickle-bed' J. Appl. Electrochem. **9**, 117 (1979)
4. E. Brillas, J. C. Calpe, J. Casado. 'Minerallization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation process' Water Res. **34**, 2253 (2000)
5. N. Yamada, T. Yaguchi, H. Otsuka, M. Sudoh, 'Development of Trickle-Bed Electrolyzer for On-Site. Electrochemical Production of Hydrogen Peroxide' J. Electrochem. Soc. **146**, 2587 (1999)
6. Song Xue, Geping yin. 'Methanol permeability in sulfonated poly(etheretherketone) membranes: A comparison with Nafion membranes' Europron Polymer Journal, **42**, 776 (2006)
7. Sun-Kyung You, Han-Joo Kim, Soo-gil Park, 'Liquid uptake and Methanol Transport Behaviour of PVDF/SPEEK/TiO₂ Hybrid Membrane for DMFC' KECS **8**(4), 177 (2005)
8. Song Xue, Geping yin. Europron Polymer Journal, **42**(2006), 776
9. Sun-Kyung You, Han-Joo Kim, Soo-gil Park, KECS **8**(4). (2005) 177