가스확산전극을 적용한 과산화수소 발생 전기분해장치 개발 및 성능 평가

Development and Performance Evaluation of Electrolysis Device for Hydrogen Peroxide Generation Using Gas Diffusion Electrode

이진희 · 이기성 · 김대원[†]
Jin Hee Lee · Ki Sung Lee · Dae Won Kim[†]

테크로스, 중앙연구소
Techcross, Central research center

(Received September 17, 2018; Revised October 12, 2018; Accepted October 22, 2018)

Abstract : In this study, we developed a gas diffusion electrodes (GDE) and an electrolysis device capable of electrochemically generating hydrogen peroxide (H_2O_2), a multipurpose oxidizer. Carbon black (CB) and carbon nanotube (CNT) as carbon-based catalysts were used for GDE development and PTFE was used as a binder. Gas diffusion layer (GDL) was applied by compressing nickel foam laminated with four layers to 300 bar which was selected through visual inspection and air permeability analysis. To generate H_2O_2 of target concentration (500 mg/L), GDE of about 36 cm^2 was fabricated according to the proposed development process. Performance evaluation about H_2O_2 generation was conducted by applying GDE coated with 10~60% (w/w) PTFE contents to developed electrolysis device. GDE of PTFE 50% (CB) showed the highest efficiency on average 88.4% (Max. 89.2%, 509.84 mg/L). From these results, it was concluded that the developed GDE and electrolysis device could be used as a H_2O_2 generation device.

Key Words : Hydrogen Peroxide (H_2O_2), Gas Diffusion Electrode (GDE), Gas Diffusion Layer (GDL), Electrolysis Device

요약 : 본 연구에서는 다목적 산화제인 과산화수소(H_2O_2)를 전기화학적으로 생산할 수 있는 가스확산전극(GDE) 및 전기분해장치를 개발하였다. GDE 개발을 위해 탄소계열 촉매인 카본블랙 및 카본나노튜브를 사용하였고, 바인더로 PTFE를 사용하였다. 가스확산층은 육안검사 및 공기투과도 분석을 통해 선정된 4장으로 적층하여 300 bar로 압축한 니켈폼을 적용하였다. 목표농도(500 mg/L)의 H_2O_2 생성을 위해 약 36 cm^2 크기의 GDE를 제안한 개발 프로세스에 따라 제작하였다. 10~60% (w/w)의 PTFE 함유율에 따라 제작한 GDE를 개발한 전기분해장치에 적용하여 H_2O_2 발생 성능 평가를 수행하였다. 평가 결과 PTFE 50%(카본블랙)의 GDE가 평균 88.4%(최대 89.2%, 509.8 mg/L)로 가장 높은 효율을 보였다. 본 결과를 통해 개발된 GDE 및 전기분해장치가 H_2O_2 생산 장치로 활용 가능할 것이라고 판단하였다.

주제어 : 과산화수소, 가스확산전극, 가스확산층, 전기분해장치

1. 서론

과산화수소(H_2O_2)는 강력한 산화력을 갖고 있으며, 다른 산화제와 달리 기체 방출이나 화학적 잔류물에 따른 위험을 초래하지 않는다.¹⁾ 뿐만 아니라 H_2O_2 분해과정에서 발생하는 생성물로는 산소와 물이 전부이기 때문에 환경 친화적인 산화제로써 산업 현장에서 중요한 역할을 하고 있다. 이와 같은 친환경 특성으로 인하여 그 용도가 단순히 화학제품의 합성뿐만 아니라, 용수 및 폐수 처리, 펄프/제지, 제약 그리고 전기·전자 산업까지 광범위하게 사용되고 있다.

현재까지 H_2O_2 의 대부분은 안트라퀴논 산화(Anthraquinone Oxidation) 공정을 사용하여 산업적 규모로 생산되고 있다.^{2,3)} AO 공정은 산소와 수소로 구성되는 혼합가스의 폭발 위험을 피할 수 있기 때문에 대부분의 H_2O_2 생산 공장에서 채택하고 있으나, 공정의 복잡성, 독성이 높은 용매 시스템의 사용, 수소화 반응의 비 선택성과 촉매의 열화, 유기불순물 제거 공정을 위한 에너지의 추가 소모 등의 결점을 갖고 있다. 또한, 대량의 H_2O_2 를 취급함에 따라 실제 사용 지점으로

부터 떨어진 위치에서 생산이 이루어지게 된다. 이는 불안정하고 활성도가 높은 산화제의 저장 및 운반을 필요로 하며, 그로 인해 추가적인 비용이 발생하고 안전상의 문제를 수반하게 된다. 따라서 H_2O_2 의 소규모 및 현장 생산을 위한 다양하고 새로운 방법들이 연구되고 있다.^{4,5)}

현재 다양한 H_2O_2 생산 방법 중 전기합성 방법을 이용한 연구가 활발히 진행 중에 있으며, Brillas 등⁶⁾과 Valim 등⁷⁾은 H_2O_2 가 가스확산전극(Gas Diffusion Electrode, GDE)을 사용하여 전기 화학적으로 생성될 수 있다고 하였다. 여기서 H_2O_2 는 산소환원반응을 통해 전극-가스-용액의 계면에서 생성된다. 전기분해를 통해 H_2O_2 가 발생하는 기작은 다음과 같다.

양극(MMO, Mixed metal oxide electrode)에서의 반응

음극(Gas diffusion electrode, GDE)에서의 반응

[†] Corresponding author E-mail: kdw@techcross.com Tel: 051-601-4785 Fax: 051-974-0780

일반적으로, GDE는 가스확산층(Gas Diffusion Layer, GDL)과 촉매층의 2개 이상의 층으로 구성된다. GDE는 기체가 관여하는 전극반응이 필요한 전극으로서 가스의 투과성(확산)을 확보하기 위해 전극을 다공성으로 하고 또한 공극 내에 액 층만을 방지할 발수처리가 필요하다. 여기서 다공성 형상으로 가스투과 및 전극의 지지체로서의 역할을 하는 것이 GDL이며, 촉매와 더불어 GDE의 효율에 주요한 영향을 끼치는 요소 중 하나이다. 종래의 연구에서는 카본클로스(carbon cloth), 카본페이퍼(carbon paper), 카본블랙(carbon black), 니켈폼(nickel foam), 구리폼(copper foam) 등 다양한 종류의 GDL이 사용되었으며, 그 중 카본클로스가 주로 적용되고 있다. 카본클로스 및 카본페이퍼는 전기전도도, 물리적 강도, 가스투과율이 높아 탄소 지지체로 많이 사용되고 있다. 카본클로스는 카본페이퍼에 비하여 기체 및 액체에 대한 투과성이 좋고 유연성 및 물리적 강도가 우수하여 다양한 형태의 연료전지 분야에 사용되고 있다.^{8,9)}

GDE 적용 촉매에 대한 연구의 경우, Carneiro 등¹⁰⁾은 카본블랙(CB)에 담지된 Ta₂O₅ 나노 입자를 제조하여 가스확산전극을 제조한바 있으며, H₂O₂ 발생시험 결과 처리되지 않은 CB (65.3%)보다 높은 효율인 74.5%의 결과를 제시하였다. 또한 Gendel 등¹¹⁾은 탄소나노튜브(Carbon nanotube, CNT) 촉매로 만들어진 최초의 미세관형 GDE를 개발하여 보고한바 있으며, Luo 등¹²⁾은 티타늄 메쉬(mesh)에 CB를 코팅한 GDE를 개발하여 성능 등을 평가한 바 있다. 이와 같이, 현재 전기화학적 H₂O₂ 생산을 위한 GDE의 연구 및 개발이 활발히 진행되고 있으며, 다양한 연구결과를 볼 때 점차적인 성능 향상이 이루어지고 있어 빠른 시일내에 현장에서 생산 주입하는 방법으로 트렌드가 변화될 것으로 예상된다.

그리하여 본 연구에서는 다목적 산화제인 H₂O₂를 전기화학적으로 생산할 수 있는 보다 향상된 GDE 및 전기분해장치를 개발하였다. 먼저, 산소 확산이 균일하게 이루어질 수 있는 GDE 개발을 위해 적합한 GDL을 선정하였으며, H₂O₂ 발생에 최적화된 GDE 개발 프로세스를 정립하였다. 또한, 탄소계열촉매 및 바인더(PTFE)의 혼합비율에 따라 제작한 GDE를 개발한 전기분해장치에 적용하여 H₂O₂ 발생 성능을 검증하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구에서는 GDL로 알란텍사의 니켈폼(밀도: 420 g/m², 셀 크기: 580 μm)을 사용하였고, 카본클로스는 Ballard사의 Avcard 1071 HCB를 사용하였다. 촉매로는 ACNTech사의 CNT인 A-Tube-90-C1가 사용되었으며, CB는 KETJENBLACK EC 600 JD를 사용하였다. 촉매 고정을 위한 바인더로는 Chemours사의 PTFE (Polytetrafluoroethylene)인 DISP 30 LX를 사용하였다. 양이온 전달을 위해 사용된 PEM (Proton Exchange Membrane)은 Dupont사의 Nafion® Membrane N115가 사용되었다.

2.2. GDE 개발 프로세스

본 연구에서 개발한 GDE는 크게 가스확산층(GDL)과 촉매층으로 구성된다. GDL로는 니켈폼과 카본클로스를 사용하였으며, 여기에 촉매층을 스프레이코팅 하는 방식을 채택하여 GDE를 제작하였다.

GDE 개발 과정은 Fig. 1과 같다. 먼저 모재인 니켈폼을 GDL로 사용하기 위한 준비과정이 필요하다. 단순히 1장의 니

Fig. 1. The process for GDE development.

켈폼을 적용할 경우 강도가 약하므로 지지체로서의 역할을 할 수 없을 뿐만 아니라 공극이 크기 때문에 미세 산소 기포를 통한 확산이 이루어지기 어렵다. 그리하여 본 연구에서는 다층의 니켈폼이 적층된 형태의 GDL을 제작하였으며, 적층한 레이어 개수를 4장으로 선정하였다. 제작 절차는 최초 5장의 레이어를 프레스기를 이용해 100 bar 이상의 압력으로 압축 결합시킨 후 1장의 레이어를 제거하는 방식으로 진행하였다. 여기서 1장의 레이어를 제거한 이유는 압축으로 인해 매끈해진 니켈폼 표면에 촉매가 고정되기 어렵기 때문에 표면 거칠기와 표면적을 증가시켜 촉매의 고정력을 높이고, 더 나아가 촉매의 반응면적을 증가시키기 위함이다. 니켈폼에 가한 압축강도는 추가적으로 진행한 공기투과도 분석결과를 바탕으로 적정 압력을 도출하였다. 카본클로스의 경우에는 별도의 과정 없이 GDL로 적용 가능하다.

촉매층은 탄소 계열인 CB 및 CNT 촉매와 바인더 역할을 하는 PTFE로 구성된다. 먼저 분말 형태의 carbon powder에 분산액인 에탄올을 혼합하여 180분 이상 초음파 처리 후 여기에 PTFE(PTFE Solids Content 60%)를 첨가하였다. 이때 첨가비율은 carbon powder 대비 10-60% (w/w)로 한다. 그리고 상기 혼합액 코팅 시 전극 표면에 촉매의 영김현상이 일어나지 않도록 Homogenizer를 이용하여 입자를 균질화하여 GDE 제작을 위한 촉매를 만들었다.

앞서 제작된 GDL을 가열판 상에서 올려 스프레이방식으로 촉매를 코팅하였다. 이 과정에서 분산액인 에탄올은 제거되고 carbon powder와 PTFE가 GDL에 고정된다. 일정량의 촉매를 코팅한 이후 촉매인 carbon powder와 바인더인 PTFE가 결합되어 GDL에 충분히 고정될 수 있도록 250℃에서 10분간 중간 소성시키며, 코팅과 중간소성을 3~5차례 반복한다. 이후 핫프레스를 이용하여 GDL과 촉매층을 가열·압축(100℃, 100 bar 이상, 10분간)시킨 다음 최종소성 단계를 거쳐 H₂O₂발생을 위한 GDE를 제작하였다.

2.3. H₂O₂ 발생 시스템 설계 및 구성

2.3.1. GDE 면적 설계

Table 1. Factors for design of GDE area

Treatment flow	H ₂ O ₂ concentration	Current efficiency	Current density
40 L/day	500 mg/L	70%	0.05 A/cm ²

H₂O₂ 발생 전기분해장치 개발에 앞서 먼저 GED 음극 제작이 우선시 되어야 하며, 목표 처리량 및 H₂O₂ 농도 등 인자에 따라 전극 설계가 이루어져야 한다. Table 1은 이론적인 GDE 면적 설계를 위한 인자를 보여준다.

먼저 GDE의 이론적 설계를 위해서는 목표 생성물인 H₂O₂의 전기화학당량을 산정해야 한다. 이는 Faraday's law에 따라 식 (4)를 이용해 구할 수 있으며, 여기서 E_{H₂O₂}는 H₂O₂의 전기화학당량(kg/C), M_{H₂O₂}는 H₂O₂의 물질량(g/mol), z는 분자당 전하수, F는 Faraday 상수(96,485 C/mol)이다.

$$E_{H_2O_2} = \frac{M_{H_2O_2}}{zF} \quad (4)$$

이렇게 구해진 H₂O₂의 전기화학당량은 0.634 g/A·hr이다. 처리유량과 H₂O₂ 농도에 따라 필요한 H₂O₂는 0.83 g/hr이므로, 전기화학당량과 70%의 전류효율을 감안해 목표로 하는 H₂O₂를 발생시키기 위해서는 1.88 A의 전류가 공급되어야 한다. 여기서 전류밀도는 0.05 A/cm²이기 때문에 최종적으로 요구되는 GDE의 면적은 37.6 cm²이다. 따라서 본 연구에서는 60 × 60 mm GDE를 제작하여 H₂O₂ 발생 실험을 진행하였다.

2.3.2. 시스템 설계 및 구성

본 연구에서 개발하는 전기분해장치는 크게 MMO전극(양극), Spacer, GDE(음극), Gas distribution plate로 구성되며, 각 레이어를 볼팅하도록 설계하였다. Fig. 2는 전기분해장치의 전체구성 및 Spacer와 Gas distribution plate의 레이아웃을 보여준다.

Spacer의 구조는 하부에서 상부로 전해액이 흐르도록 하였

Fig. 2. Configuration of the electrolysis device for generating H₂O₂.

으며, 전극과의 접촉 시간을 고려하여 path 형태로 설계하였다. 또한, 전해조를 통과한 유출수 내에 미량의 O₂, H₂ 가스를 제거할 수 있도록 하였다. Gas distribution plate 역시 Spacer와 동일하게 path 형태로 설계하였으며, 산소공급장치를 통해 목표 H₂O₂ 발생량에 상응하는 산소량을 공급할 수 있도록 하였다. 유출부에는 Relief valve 구성하여 압력제어를 통해 GDE 전체 면적에 동일한 산소가 투과되도록 설계하였다.

2.4. H₂O₂ 발생 시험

2.4.1. 시험환경 구축

전기분해장치를 이용한 H₂O₂ 발생 시험을 위해 Lab-scale 규모의 시험환경을 구축하였다. 구성은 유량조절장치, 산소공급장치, 전류공급장치, 전기분해장치로 이루어진다. 각 파트별로 적용된 장비로는 전해질의 유량 조절을 위해 EMS Tech사의 EMP-65IP 펌프가 사용되었으며, 산소는 보배를 이용하여 산소유량을 조절하는 VIC-D210과 모니터링 할 수 있는 KRO-4000IS를 통해 공급되었다. 전류공급에는 ODA사의 EX50-48이 사용되었고, 마지막으로 본 연구에서 개발된 전기분해장치가 적용되었다. 이렇게 구축된 시험 장치를 이용하여 H₂O₂ 발생 테스트를 진행하였다.

H₂O₂ 발생을 위해 5,000 ppm의 Na₂SO₄를 전해질로 사용하였으며, 전해질 유량, 전류량은 GDE 설계 내용을 토대로 운전조건으로 적용하였다. 산소공급량의 경우에는 이론적인 산소투입량을 산정하였다.

먼저, Faraday's law에 따라 식 (5)를 이용해 O₂의 전기화학당량을 구할 수 있다.

$$E_{O_2} = \frac{M_{O_2}}{zF} \quad (5)$$

여기서, E_{O_2} 는 O₂의 전기화학당량(kg/C), M_{O_2} 는 O₂의 몰질량(g/mol), z 는 분자당 전하수, F 는 Faraday 상수(96,485 C/mol)이다. 상기의 식으로 구한 O₂의 전기화학당량은 0.597 g/A·hr로 설계한 전류 1.8 A를 인가할 시, 시간당 1.075 g의 산소가 소요된다. 이를 STP 조건하에서(22.4 L/32 g) 구하면 분당 약 12.5 mL의 산소가 필요하다는 결론이 나온다. 이론적으로 공급된 산소가 모두 반응에 이용될 수 없기 때문에 산소유량을 15 mL로 하여 20%의 추가적인 산소가 공급될 수 있도록 운전조건을 정하였다. Table 2는 H₂O₂ 발생 시험을 위한 운전조건이다.

H₂O₂ 측정에는 산화-환원 적정법인 과망간산법을 이용하였으며, 전기분해를 통해 처리된 유출수 50 mL를 샘플링하여 약 0.02 mol의 과망간산칼륨 용액으로 적정하여 H₂O₂

Table 2. Operating conditions for H₂O₂ generation test

	Electrolyte		Oxygen flow rate	Current
	Concentration	flow rate		
Na ₂ SO ₄	5,000 mg/L	2.0 L/hr	15 mL/min	1.8 A

Table 3. GDE test samples fabricated according to PTFE contents

GDL	Catalyst type	PTFE content (% W/W)	Catalyst loading (including PTFE, g/cm ²)
Nickel foam (5-1 Layer, 60 × 60 mm)	Carbon black	10	0.009
		20	0.010
		30	0.011
		40	0.012
		50	0.014
		60	0.015
	Carbon nanotube	10	0.009
		20	0.010
		30	0.010
		40	0.012
		50	0.013
		60	0.020

농도를 구하였다. 과망간산칼륨과 H₂O₂의 반응은 식 (6)과 같다.

2.4.2. 시험시료제작

CB 및 CNT 촉매를 이용하여 GDE 개발 프로세스에 따라 PTFE의 함량별로 Table 3과 같이 다양한 전극을 제작하였다. GDL은 5장의 니켈폼을 적층하여 압축후 1장을 제거하였으며, 사이즈는 설계를 토대로 60 × 60 mm로 하였다. 촉매량은 약 300 mg 정도로 동일하게 적용한 후 촉매 타입별로 PTFE의 함유율을 10~60% (w/w)로 첨가하여 코팅액을 제조하여 GDL에 스프레이방식으로 도포하였다.

전극제작 과정에서 약 10~20%의 손실이 발생하여 최종적으로 전극에 담지된 코팅액(촉매 및 PTFE)은 0.009~0.020 g/cm²으로, 촉매량이 동일한 상태에서 PTFE의 w/w%가 높아짐에 따라 전체 담지량 또한 증가한 것을 확인할 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. GDL 선정 및 공기투과도 분석

GDL의 역할 중 하나인 가스 확산은 H₂O₂ 발생에 있어 중요한 요소로서, MMO에서 발생된 수소이온(H⁺)과 GDE에 공급된 산소의 반응을 높이기 위해 산소 공급 시 미세한 기포 발생이 필요하다. 그리하여, 본 연구에서는 구조적인 측면, 성능적인 측면을 고려하여 GDL을 선정하였으며, 선정된 GDL에 대하여 공기투과도 분석을 통해 본 연구에 적합한 GDL을 도출하였다. 검토 대상은 카본클로스과 니켈폼으로 하였으며, 개발 대상인 H₂O₂ 발생 전기분해장치의 구조에 적합한지를 검토하고 GDL로서의 그 역할을 수행할 수 있는

지 전기분해장치에 직접 적용하여 성능 테스트를 진행하였다.

먼저, 카본클로스의 검토 결과 직물 형태의 해당 GDL은 유연성이 높고 촉매가 고정되기는 쉬우나, 갈라짐과 같은 현상을 확인할 수 있었으며, 현미경 관찰 결과 공극이 크고 불균일하다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 유연한 재질의 특성으로 인해 변형이 쉽게 일어났으며, 공극이 불균일하여 미세기포로의 가스 확산에 어려움이 있다는 것을 확인하였다. 반면, 니켈폼의 경우 다공성 형태의 막으로서 낮은 압력에서도 성형(Layer 형성)이 가능하고, 전극 지지체로서 일정 압력의 가스투과에도 그 형상을 유지할 수 있는 재질이다. 또한, spraying 방식의 코팅 적용 시 거친 표면과 다공성 형상은 촉매를 고정시키기에 적합하다고 판단되어 니켈폼을 GDL로 선정하였다.

GDL로 선정된 니켈폼을 이용하여 기포 확산에 대한 육안 테스트 및 공기투과도 분석을 추가적으로 진행하였다. 테스트는 니켈폼을 4 Layer로(5-1) 겹쳐 프레스기로 압력을 가하

여 압력별 기공의 형태와 산소 주입 시 확산 상태를 확인하는 방법으로 진행되었다. Fig. 3은 압력별 니켈폼의 공극 및 산소 분포 형태를 보여준다.

Fig. 3에서와 같이 니켈폼에 가하는 압력을 증가시킬수록 미세 기공이 형성되는 것을 확인할 수 있었으며, 산소공급 결과 높은 압력을 받은 니켈폼의 전극 전면에서 기포가 수중으로 균일하게 확산된다는 것을 육안실험을 통해 확인할 수 있었다. 더 나아가, 실험적 데이터를 통해 300 bar 이상 압력 중 최적의 압력 선정을 위해 공기투과도 분석을 진행하였다. 공기투과도 분석 결과 Fig. 4와 같이 압축압력이 50~250 bar일 때 약 20~40%의 공기투과도 변화를 보였으나, 300 bar 이상부터는 흡입 압력에 관계없이 10% 이내로 공기투과도의 변화가 거의 없음을 확인할 수 있었다. 이를 통해 300 bar를 초과하는 과압력을 가할 필요는 없을 것으로 판단하였으며, 결과를 토대로 본 연구에서 300 bar의 강도로 압축한 4 Layer의 GDL을 적용하였다.

Fig. 3. Pore and oxygen distribution of nickel foam according to compression pressure ; (a) 50 bar, (b) 100 bar, (c) 300 bar, (d) 400 bar.

Fig. 4. Air permeability according to compression pressure applied to nickel foam.

3.2. GDE 표면분석 결과

앞서 정의된 프로세스에 따라 제작한 GDE의 표면 형상을 분석하기 위해 SEM 영상을 촬영하였다. Fig. 5의 (a)~(c)는 카본블랙을 코팅한 GDE의 500배, 40,000배 확대한 사진이며, (d)~(f)는 CNT를 코팅한 GDE의 SEM 촬영 사진이다.

먼저 CB를 촉매로 한 GDE의 경우, PTFE 10%를 관찰한 결과 바인더 역할을 하는 PTFE의 함량 부족으로 인해 촉매층에 틈이 생기고 갈라지는 현상이 발생했다. 이러한 현상은 내구성 측면에서 부정적인 영향을 미칠 것으로 보인다. 이와 달리 PTFE 함량을 50%로 적용한 (c)의 경우에는 갈라짐 현상이 눈에 띄게 개선된 것을 확인할 수 있었다. 또한 촉매간 강한 응집력으로 산소가 투과할 수 있는 공극을 최소화함에 따라 미세기포 확산에 긍정적인 영향을 미칠 것으로 판단된다.

CNT 분석결과 PTFE 10%에서 표면에 부착된 촉매의 불균일한 형상이 관찰되었으며, 응집력이 약해 촉매가 쉽게 떨어져 나가는 것을 확인할 수 있었다. 또한, Nanotube 사이의 공간이 생겨 산소 투과시 미세기포 형성이 어려울 것으로 판단되었다. CB와 마찬가지로 CNT 촉매의 경우에도 높은

PTFE 함량에서 강한 응집현상($d < f$)이 관찰되었으며, 촉매의 특성에 맞게 Nanotube 사이사이에 촉매가 안정적으로 고정되는 것이 관찰되었다.

SEM 촬영 결과를 통해 탄소 계열 촉매에 PTFE의 함유율(w/w%)을 높일수록 응집이 잘 이루어지고 GDL 상에 고정이 잘 된다는 것을 확인하였다. 이는 GDE의 내구성을 높이는 방안으로 활용될 수 있으나, 과 함유량에 따른 촉매 반응면적 축소와 같은 부정적인 영향을 초래할 수 있으므로 PTFE 함유율에 따른 성능 평가를 통해 최적의 PTFE 함유율을 선정하고자 H₂O₂ 발생 성능 평가를 진행하였다.

3.3. H₂O₂ 발생 전기분해장치 개발

시스템 구성 및 설계 내용을 반영하여 Fig. 6(좌측)과 같이 H₂O₂ 발생용 전기분해장치를 1차적으로 개발하였으나, 몇 가지 문제점을 발견하였다. 먼저, PEM (Proton Exchange Membrane)의 부재로써 양극에서 발생된 수소가스(H₂)가 H₂O₂ 발생에 부정적인 영향을 끼친다는 것이었다. 두 번째로 전해질이 이동하는 Spacer의 형태가 path형태로 설계되었는데, 이는 산소 확산과 반응면적을 감소시키는 문제를 야기하였

Fig. 5. SEM images of GDE coated with carbon black (PTFE contents (a) 10%, (b) 30%, (c) 50%) and carbon nanotube (PTFE contents (d) 10%, (e) 30%, (f) 50%) catalyst.

Fig. 6. The electrolysis device for generating H_2O_2 developed in this study ; (left) primary, (right) secondary.

다. 그리고 측면에서 유입/유출되는 유로와 정사각형 형태의 Spacer는 유입된 전해질과 산소간의 균일한 반응을 저해하였으며, dead space를 발생시켜 처리수(전해질)의 동일 체류시간 유지의 어려움 등과 같은 문제점을 보였다. 위와 같은 문제점을 해결하기 위한 방안으로 H^+ 만 선택적으로 전달할 수 있도록 PEM을 추가하였으며, 양극수와 음극수를 분리하여 유입되도록 하였다. 이를 통해 음극으로 H_2 의 이동을 차단하였다. 또한, spacer의 구조를 변경하여 path 형태가 아닌 공간을 두어 GDE와의 반응면적을 넓혔다. 마지막으로 dead space가 발생하지 않도록 유입/유출구를 하단에서 상단으로 상승하는 형태로 변경하고, 정사각형 구조가 아닌 세로로 긴 팔각형 형태로 2차 개발하였다.

3.4. H_2O_2 발생 성능 평가

본 연구에서 개발된 전기분해장치에 CB 및 CNT 촉매를 담지한 GDE를 적용하였다. GDE는 촉매별로 PTFE 함유율을 10, 30, 50, 60%로 제작한 시료를 사용하였으며, 운전조건에 따라 H_2O_2 발생 성능을 평가하였다.

CB 촉매의 경우 Fig. 7(a)에서와 같이 PTFE 10%가 담지된 GDE를 제외하고는 모두 평균 80%가 넘는 효율을 보였다. 그 중 PTFE 50%가 담지된 GDE는 평균 88.4%(최대 89.2%)로 가장 높은 효율이 발생하였다. CNT 촉매의 경우에는 CB

촉매보다는 전반적으로 낮은 효율을 보였으나, PTFE 50% 이상 담지된 GDE에서는 80% 수준의 효율이 발생했으며, 최대효율은 86.4%를 기록했다.

성능 평가 결과 CB 및 CNT 촉매에 상관없이 PTFE 함유율 20% 이하에서는 낮은 효율이 발생하였다. 이는 실험과정에서 낮은 PTFE 함유율이 적용된 GDE에서 전해질이 역류하거나 코팅된 부분이 쉽게 부서지는 현상이 관찰되었는데 이로 인해 효율에 영향을 미친 것으로 보인다. 따라서 PTFE의 함유율은 최소한 30% 이상은 유지해야 할 것으로 판단된다. 또한, CB촉매 GDE의 경우 PTFE가 60%일 때 효율이 저감된 것을 확인할 수 있었는데, 이는 PTFE의 함유량이 높아진 만큼 촉매의 표면적이 줄어 H_2O_2 발생을 위한 active site를 유지하지 못한 결과라고 판단하였다. 뿐만 아니라 60%이상의 PTFE가 함유되었을 때는 GDE의 공극이 차단되어 이로 인해 산소 확산의 어려움과 함께 GDE의 휨 현상이 발생하는 등 부정적인 영향이 관찰되었다. 그리하여 본 연구에서는 H_2O_2 발생 GDE 제작에 있어 PTFE 50%가 가장 적합하다고 판단하였다.

촉매별로 PTFE 50%인 GDE의 H_2O_2 발생농도 및 전력량을 검토한 결과(Fig. 8) CB 촉매의 경우 평균 H_2O_2 농도가 505.2 mg/L로 목표 설계한 500 mg/L를 초과하여 달성하였으며, 소요전력량 또한 평균 18.4 Kwh로 낮게 유지되는 것

Fig. 7. Generation efficiency of H_2O_2 according to PTFE contents ; (a) CB, (b) CNT.

Fig. 8. Concentration of generated H₂O₂ and consumed electric energy by GDE containing 50% PTFE (catalyst : CB and CNT).

을 확인할 수 있었다. CNT 촉매도 마찬가지로 454.6 mg/L, 21.6 Kwh로 목표에 근접한 결과를 확인하였다. 이러한 성능 검증 결과를 통해 H₂O₂ 발생에 적합한 GDE를 최종 도출하였으며, 전기분해장치의 성능 또한 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 고도산화처리 분야에서 산화제로서 활용도가 높은 H₂O₂ 생산을 위해 GDE 음극 개발 방법을 정립하고 전기분해장치를 개발하여 H₂O₂ 발생 성능을 검증하였다. 연구를 통해 도출된 결론은 아래와 같다.

1) 니켈폼과 카본클로스를 GDL로 활용하고, CB 및 CNT 촉매와 바인더인 PTFE를 적용하여 GDE 개발 프로세스를 수립하였다. GDL 선정을 위한 육안실험 및 공기투과도 분석 결과를 통해 300 bar로 압축한 4 layer의 니켈폼이 적합하다고 판단하였다.

2) PTFE 함유율을 10~60% (w/w)로 달리 적용하여 개발한 GDE의 표면 형상을 분석하였다. 분석 결과 PTFE의 함유량 조절이 GDE의 내구성을 높이는 방안으로 활용될 수 있다고 판단되며, 30% 이상의 PTFE 함유하는 GDE는 촉매 사이의 공극을 미세하게 유지할 수 있어 균일한 산소환산에 용이할 것이라 판단된다.

3) 목표량의 H₂O₂ 생성을 위해 60 × 60 mm 규격의 GDE를 설계하였으며, 해당 GDE를 적용할 수 있는 전기분해장치를 1차, 2차에 걸쳐 개발 완료하였다. lab-scale의 시험 환경을 구축하여 H₂O₂ 발생 성능 평가를 진행하여 80% 이상의 효율을 검증하였다.

4) PTFE 함유율에 따른 H₂O₂ 발생 성능 평가 결과 CB 촉매의 경우 PTFE가 50% (w/w) 함유된 GDE가 평균 88.4%(최대 89.2%, 509.8 mg/L)로 가장 높은 효율을 보였으며, CNT

촉매 또한 PTFE가 50% 이상 담지된 GDE에서 80%(최대 86.4%, 493.5 mg/L) 수준의 효율을 보였다.

위 결과를 통해, 본 연구에서 개발된 GDE 및 전기분해장치는 H₂O₂ 발생 시스템으로서 성능이 검증되었다고 판단된다. 향후 장기간 테스트를 통한 내구성 분석이 필요하며, GDE 및 전기분해장치 규모를 확대하는 방안에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 예상된다.

Acknowledgement

본 논문은 2018년도 환경부의 「생물독성 오염물질 제어를 위한 불균일계 촉매산화시스템 개발(No. 2017000140004)」 과제의 지원을 받아 수행된 연구입니다.

KSEE

References

1. Drogui, P., Elmaleh, S., Rumeau, M., Bernard, C. and Rambaud, A., "Hydrogen Peroxide Production by Water Electrolysis: Application to Disinfection" *J. Appl. Electrochem.*, **31**(8), 877~882(2001).
2. Qiang, Z., Chang, J. H. and Huang, C. P., "Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions," *Water Res.*, **36**(1), 85~94(2002).
3. Campos-Martin, J. M., Blanco-Brieva, G. and Fierro, J. L., "Hydrogen peroxide synthesis: an outlook beyond the anthraquinone process," *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**(42), 6962~6984(2006).
4. Huissoud, A. and Tissot, P., "Electrochemical reduction of 2-ethyl-9,10-anthraquinone on reticulated vitreous carbon and mediated formation of hydrogen peroxide," *J. Appl. Electrochem.*, **28**(6), 653~657(1998).

5. Murayama, T. and Yamanaka, I., "Electrosynthesis of Neutral H_2O_2 Solution from O_2 and Water at a Mixed Carbon Cathode Using an Exposed Solid-Polymer-Electrolyte Electrolysis Cell," *J. Phys. Chem. C*, **115**(13), 5792~5799(2011).
6. Brillas, E., Mur, E. and Casado, J., "Iron(II) Catalysis of the Mineralization of Aniline Using a Carbon-PTFE O_2 -Fed Cathode," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(3), 49~53(1996).
7. Valim, R. B., Reis, R. M., Castro, P. S., Lima, A. S., Rocha, R. S., Bertotti, M. and Lanza, M. R. V., "Electrogeneration of hydrogen peroxide in gas diffusion electrodes modified with tert-butyl-anthraquinone on carbon black support," *Carbon N. Y.*, **61**, 236~244(2013).
8. Sudoh, M., Izawa, Y., Suzuki, T., Tanaka, M. and Nishiki, Y., "New Catalysts for a Zero-Gap Type Gas-Diffusion Electrode in Chlor-Alkali Membrane Process," *ECS Trans.*, **16** (39), 61~66(2009).
9. Silva, F. L., Reis, R. M., Barros, W. R. P., Rocha, R. S. and Lanza, M. R. V., "Electrogeneration of hydrogen peroxide in gas diffusion electrodes: Application of iron (II) phthalocyanine as a modifier of carbon black," *J. Electroanal. Chem.*, **722-723**, 32~37(2014).
10. Carneiro, J. F., Rocha, R. S., Hammerb, P., Bertazzoli, R. and Lanza, M. R. V., "Hydrogen peroxide electrogeneration in gas diffusion electrode nanostructured with Ta_2O_5 ," *Appl. Catal.*, **517**, 161~167(2016).
11. Gendel, Y., Rotha, H., Rommerskirchen, A., David, O. and Wessling, M., "A microtubular all CNT gas diffusion electrode" *Electrochem. Comm.*, **46**, 44~47(2014).
12. Luo, H., Li, C., Wu, C. and Dong, X., "In situ electrosynthesis of hydrogen peroxide with an improved gas diffusion cathode by rolling carbon black and PTFE," *RSC Adv.*, **5**(80), 65227~65235(2015).