Research Paper

Optimization and Performance Evaluation of Pilot-scale Electrochemical H₂O₂ Generator according to Spacer Structure Changes and Catholyte Concentration Condition

Jin Hee Lee[†] · Hee Joo Han · Jeong Hun Lee · Jung Hwa Jang · Dae Won Kim[†]

Techcross Inc., Kyeongin Research Center, System Research Team

(Received December 27, 2019; Revised February 10, 2020; Accepted February 11, 2020)

Objectives : In this study, We developed pilot-scale bipolar-electrochemical generator (or bipolar-electrolyzer) for generating hydrogen peroxide (H₂O₂). By comparing H₂O₂ concentration and generation efficiency of H₂O₂ according to structure and arrangement of anode/cathode spacer, the structure and arrangement of spacer have been optimised for high H₂O₂ concentration and generation efficiency.

Methods : The concentration and generation efficiency of H₂O₂ were evaluated by changing the width of the channel supporter in anode/cathode spacer and we optimised the arrangement of anode/cathode spacer in electrochemical generator. Additionally, we also evaluated the efficiency of H₂O₂ generation with different concentration catholyte (Na₂SO₄).

Results and Discussion : The electrochemical H₂O₂ generator applied anode/cathode supporter with narrow channel supporter showed high H₂O₂ concentration of 2023.83 mg/L. Electrochemical H₂O₂ generator with N-C type spacer (anode: no channel supporter, cathode: channel supporter) showed the highest H₂O₂ concentration (2295.95 mg/L) and H₂O₂ generation efficiency (86.87%). also, we observed that the electrolyzer with 20 PSU has higher H₂O₂ concentration (4217.74 mg/L) and generation efficiency (74.80%).

Conclusions : As a results, We generated H₂O₂ with high concentration and high generation efficiency by optimising structure and arrangement of spacer in electrochemical H₂O₂ generator. Also, We concluded that the developed bioplar-electrochemical generator in our study could be applied to the real industry.

Key Words : *Hydrogen Peroxide (H₂O₂), Electrolysis, Electrochemical Generator, Electrolyzer, Spacer, Gas Diffusion Electrode (GDE)*

[†] Corresponding author E-mail: kdw@techcross.com Tel: 051-601-4785 Fax: 0502-989-9779

연구논문

스페이스 구조 및 음극 전해질 농도 변화에 따른 Pilot 규모 전기화학적 H_2O_2 발생 장치의 최적화 및 성능 평가

이진희[✉] · 한희주 · 이정훈 · 장정화 · 김대원[✉]

(주)테크로스 경인연구센터, 시스템연구팀

목적: 전기화학적 과산화수소(H_2O_2) 생산을 위하여 pilot 규모의 바이폴라형 전기화학적 발생 장치(bipolar-electrochemical generator or bipolar-electrolyzer)를 개발하였다. 그리고 전기화학적 과산화수소 발생 장치 내 전해질의 유로를 형성하는 역할을 하는 양극 스페이서와 음극 스페이서의 구조 및 배치 변화에 따른 과산화수소의 발생 농도와 발생 효율을 비교함으로써 최적 스페이서 구조와 배치 방안을 확립하고 전기화학적 과산화수소 발생 장치의 성능을 향상시키고자 하였다.

방법: 본 연구에서는 전기화학적 과산화수소 발생 장치 내 양극 스페이서와 음극 스페이서의 채널 서포터의 구조와 배치를 조절하여, 전기화학적 과산화수소 발생 장치 내 양극 및 음극 스페이서의 구조와 배치를 최적화하였다. 또한 실제 산업에서 요구하는 고농도의 과산화수소를 생산하기 위해 전해질(Na_2SO_4)의 농도를 조절하여 발생한 과산화수소의 농도와 발생 효율을 평가하였다.

결과 및 토의: 너비가 넓은 채널 서포터와 좁은 채널 서포터를 양/음극 스페이서로 적용하여 50 A에서 전기분해장치를 운영하였다. 그 결과, 너비가 넓은 채널 서포터를 사용하였을 때 2023.83 mg/L의 과산화수소 발생 농도를 보이며 좁은 채널 서포터를 사용하였을 때보다 더 높은 과산화수소 발생 농도를 보임을 확인하였다. 그리고 양/음극 스페이서의 채널 서포터 존재 유·무를 조합하여 50 A에서 전기분해하였을 때, 양극 스페이서에 채널 서포터가 없고 음극 스페이서에 채널 서포터가 존재할 때 가장 높은 과산화수소 농도(2295.95 mg/L)와 발생 효율(86.87%)을 나타냈다. 또한, 전해질(Na_2SO_4)의 농도를 10 PSU와 20 PSU로 조절하여 테스트하였을 때 전해질의 농도가 더 높을수록 과산화수소의 발생 농도(20 PSU, 80 A, 4217.74 mg/L)와 발생 효율(20 PSU, 80 A, 74.80%)이 높은 것을 확인하였다.

결론: 본 연구는 전기화학적 과산화수소 발생 장치 내 스페이서의 형태와 배치를 최적화하여 고농도의 과산화수소를 높은 발생 효율로 생산하였으며, 본 논문의 과산화수소 발생 장치에 대하여 실제 산업에서의 적용 가능성을 확인하였다.

주제어: 과산화수소, 전기분해, 전기분해장치, 전기화학적 발생 장치, 스페이서, 가스확산전극

1. 서론

과산화수소(H_2O_2)는 강력한 산화력($E_0 = 1.763$ vs SHE)을 갖는 친환경 산화제로 화학합성공정, 펄프제조공정, 의료용 소독과 폐수처리공정 등 여러 산업 분야에서 널리 이용된다. 현재 생산되는 과산화수소는 대부분 안트라퀴논 산화(anthraquinone oxidation, AO) 공정, 전기분해 공정(anodic oxidation)과 이소프로페놀 산화(isopropyl alcohol oxidation)를 통해 생산된다.¹⁻³⁾

그 중 전기분해공정을 통한 과산화수소 생산은 황산수소칼

륨($KHSO_4$) 전해질과 암모늄바이설페이트($(NH_4)HSO_4$) 전해질을 전기분해하여 얻은 과산화($H_2S_2O_8$)이 수산화되면서 과산화수소가 생성되는 공정이며 이 공정은 복잡한 반응단계가 요구되고, 에너지 소비가 많으며, 독성 유기물이 발생한다. 또한 생산된 과산화수소의 이송, 취급, 저장의 과정이 불편하며 관리의 위험성이 상존하고 있다.^{4,5)} 전기분해법을 통한 2 전자 산소 환원 방식 과산화수소 생산은 상온, 상압조건에서 운영이 가능한 장점이 있으며⁶⁾ 오존, UV, Fe^{2+} 와 결합하여 강력한 산화종인 OH 라디칼($\cdot OH$)을 생성함으로써 폐수 처리 시 방류수의 미량오염물질 제거에 적용될 수 있다는 점

에서 관심이 집중되고 있다.⁷⁾ 이와 같은 장점에도 불구하고 용해도가 낮은 산소의 특성상 과산화수소 생산효율이 낮은 문제점이 있었으며, 이를 해결하기 위한 방안으로 가스확산전극(gas diffusion electrode, GDE)이 주목을 받고 있다.^{8,9)}

전기화학적 과산화수소 생성은 가스확산전극 형태의 음극에서 발생하는 산소환원반응(oxygen reduction reaction, ORR)을 기반으로 하며 다음의 반응식 (1)~(2)와 같이 이루어진다.

양극(mixed metal oxide electrode, MMO) 반응은 다음의 반응식 (3)과 같다.

가스확산전극은 산소의 원활한 공급과 전극-전해질 계면 간 이동을 위하여 다공성과 소수성의 특성을 가져야 한다.⁷⁾ 일반적으로, 가스확산전극은 가스확산층(gas diffusion layer, GDL)과 촉매층(catalyst layer)으로 구성된다. 가스확산층은 높은 전도도와 큰 표면적의 특성을 가진 카본클로스(carbon cloth), 카본페이퍼(carbon paper), 카본블랙(carbon black), 활성탄소(activated carbon), 다공성 탄소(porous carbon)와 같은 탄소계열 소재가 사용되며, 주로 카본클로스가 적용되었다. 이외에도 니켈폼(nickel foam), 구리폼(copper foam)과 티타늄폼(titanium foam) 등 다양한 금속폼을 가스확산전극으로 적용한 연구결과가 꾸준히 보고되고 있다.^{10,11)}

그리고 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT), 그래핀, 카본블랙 등의 탄소계열 촉매가 가스확산전극 제조에 주로 사용되며 이 중 탄소나노튜브와 그래핀은 높은 ORR 반응성을 가져 많은 기업과 연구자들이 가스확산전극 촉매로 이용하고 있다.^{7,12,13)} 또한, Ta₂O₅ 또는 CeO₂ 등의 나노입자가 담지된 카본블랙 촉매와 유·무기물을 적용함으로써 높은 선택성과 낮은 과전압을 가진 가스확산전극을 제조한 연구도 보고되었다.^{1,14,15)}

가스확산전극과 같은 전극판 연구와 더불어 과산화수소 생산에 필요한 에너지를 절감함과 동시에 실제 산업 분야에서 요구하는 과산화수소 생산량을 충족하기 위한 전기화학적 발생 장치 대형화를 위해서는 전기분해장치에 대한 연구가 매우 중요하다.¹⁶⁾ 따라서 본 연구에서는 실제 산업분야에서 적용하기 위해 50 ton/day 규모의 하·폐수에 포함된 미량오염물질을 제거하는데 필요한 과산화수소를 공급할 수 있는 전기화학적 과산화수소 발생 장치에 관해 연구하고자 하였으며, 이러한 연구 개발 목표에 따라 1,440 L/day의 전해질을 공급받아 3.312 kg/day의 과산화수소를 생산할 수 있는 pilot-scale 전기화학적 과산화수소 발생 장치를 제조하여 전기화학적 과산화

수소 발생 장치의 대형화에 대한 연구를 수행하고자 하였다.

그리고 스택형 전기화학적 발생 장치 대형화 연구에서 가스확산전극과 같은 전극판 효율 개선 연구와 함께 전해액의 이동 경로이자 지지체 역할을 하는 스페이서는 전기화학적 과산화수소 발생 장치 내부 전해질의 유체역학 및 물질전달 측면에서 과산화수소 발생 효율에 영향을 미치므로 최적 스페이서의 구조와 배치에 연구가 반드시 필요하다. 따라서 본 연구에서는 막-전극 접합체(membrane electrode assembly, MEA)를 구성하는 전기화학적 과산화수소 발생 장치 내부의 양극 스페이서와 음극 스페이서의 구조 및 배치 변화에 따른 과산화수소의 생산효율을 비교함으로써 최적 스페이서 구조와 배치 방안을 확립하고 전기화학적 과산화수소 발생 장치의 성능 향상을 도모하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구에서는 과산화수소 발생을 위한 전기화학적 발생 장치의 막-전극 접합체를 구성하는 양극 전극 촉매 재료로 이리듐과 탄탈륨으로 이루어진 MMO (RPT-10, Techcross, South Korea) 촉매를 사용하였으며, 음극 전극을 제조하기 위한 촉매로 카본나노튜브(A-Tube-90-C1, ACNTech, South Korea)와 카본블랙(KETJENBLACK EC 600 JD, Lion specialty chemicals Co., LTD., Japan)을 사용하였다. 바인더는 PTFE solution (polytetrafluoroethylene, solid content 60%, DISP 30LX, Chemours, USA)를 사용하였으며, 가스 확산층으로 Ni foam (Alantum, South Korea)을 사용하였다. 양이온 교환막(proton Exchange membrane)은 nafion[®] membrane N117 (Dupont, USA)를 사용하였다. 전기화학적 발생 장치의 전해질은 sodium sulfate (Na₂SO₄, JUNSEI, Japan)와 천일염(Hanju corporation, South Korea)을 사용하였다. 그리고 potassium permanganate (KMnO₄, DAEJUNG, South Korea)를 이용하여 과산화수소 적정에 사용한 0.02 mol 과망간산칼륨 수용액을 제조하였다.

2.2. 과산화수소 생산을 위한 전기화학적 과산화수소 발생 장치

본 연구에서는 Fig. 1(a)와 같이 양극 및 음극, 양극 및 음극 스페이서 그리고 양이온 교환막을 포함하는 막-전극 접합체 2개로 구성된 바이폴라형 전기화학적 발생 장치를 설계 및 제조하였다. 각각의 막-전극 접합체는 양극-양극 스페이서-양이온 교환막-음극 스페이서-음극의 순서로 구성된다. 양극은 스테인리스 스틸 판에 양극 촉매가 코팅된 형태이며, 음극은 가스확산층 위에 음극 촉매가 코팅된 가스 확산전극이다. 음극 가스확산전극의 가스확산층은 Fig. 1(b)와 같이 음극 촉매층 뒤편에 위치하면서 음극의 과산화수소

Fig. 1. Schematic illustration of (a) bipolar-electrolyzer for H₂O₂ generation, (b) gas diffusion electrode (GDE) for cathode, (c) Configuration of electrochemical H₂O₂ generation system with bipolar-electrolyzer.

소 생성에 필요한 산소를 산소공급장치로부터 공급받아 음극 촉매층으로 균일하게 전달하는 역할을 한다. 또한, Fig. 1(c)와 같이 음극 전해질과 양극 전해질은 양극판과 음극판의 전해질 유입구를 통해 양극과 음극에 공급하며, 산소는 음극판의 가스 유입구를 통해 음극으로 공급한다. 양극 및 음극 스페이서는 양이온 교환막과 양극, 음극 사이의 전해질의 이동에 관여하여 전기분해반응으로 생성된 과산화수소를 배출하며 전극의 모든 영역으로 전해질이 균일하게 공급될 수 있도록 보조하는 역할을 한다.

전기화학적 과산화수소 발생 장치의 양극과 음극은 직접 제조하여 전극판에 결합하였다. 양극은 MMO 촉매와 에탄올을 혼합하여 180분 이상 초음파 처리하여 얻은 양극 촉매 잉크를 스테인리스 스틸 판에 브러쉬 코팅 후 500℃에서 10분 동안 소성하는 과정을 10회 반복하고 500℃에서 60분 동안 최종 소성하여 제조하였다. 음극은 이전에 보고한 연구 결과¹⁷⁾에서와 같이 가스확산층 위에 촉매층이 코팅된 가스확산전극으로 제작하였다. Ni foam 5장을 적층하고 100 bar로 프레스하여 압축·결합한 후 가장 윗면의 Ni foam 1장을 제거하였으며, 이를 통해 표면적과 표면 거칠기를 증가시켜 촉매 담지가 용이한 구조의 가스확산층을 얻었다. 음극 촉매 잉크는 카본블랙, 탄소나노튜브와 에탄올을 혼합하여 180분 이상 초음파 처리 후 PTFE solution (촉매 대비 50 wt.%)을 넣고 혼합하여 제조하였다. 그리고 앞서 제작한 가스확산층을 가열판 위에 두고 음극 촉매 잉크를 스프레이법을 이용하여 코팅한 후 250℃에서 10분 간 소성하는 과정을 5회 반복한다. 이후 핫프레스를 이용하여 100℃, 100 bar의 조건에서 10분 동안 가열·압축시킨 후, 250℃에서 10분 동안 최종 소성함으로써 음극을 제조하였다. 이 때 양극과 음극의 크기는 25 cm × 41 cm이며 전극 면적은 1,025 cm²이다.

2.3. 과산화수소 발생 시험

과산화수소를 합성하기 위해 Fig. 1(c)와 같이 2개의 막-

전극 집합체를 포함하는 바이폴라 형 전기화학적 발생 장치, 정류기, 양극 전해질 및 음극 전해질 탱크, 펌프 그리고 산소 공급기로 구성된 테스트 환경을 구축하였다. 정류기는 MSI-2000ACL (MOSF, South Korea)를 사용하였으며, 산소 공급기는 NF AOSS-70s (NF Co., Ltd., South Korea)를 사용하였다. 양극 전해질 및 음극 전해질 탱크는 직접 제조하여 사용하였으며, 튜빙 펌프(model 77602-00, Masterflex, USA)를 이용하여 전기분해장치에 공급하였다.

과산화수소를 합성하기 위한 전기화학적 과산화수소 발생 장치 운영 조건은 다음과 같다. 먼저 산소 공급기를 이용하여 각 음극에 연결된 가스 유입구를 통해 각각 1 L/min의 속도로 총 2 L/min의 산소를 음극 가스확산전극에 공급한다. 양극 전해질은 10~20 PSU NaCl을 선택하였으며 과산화수소 발생 반응과 직접적으로 연관된 음극 전해질은 음극 가스확산전극에 사용된 카본 블랙, 탄소나노튜브 촉매의 반응 간 열화 현상을 최소화함과 동시에 고농도 과산화수소 생산에 적절한 10~20 PSU Na₂SO₄ 용액을 선정하였다. 양극 전해질과 음극 전해질은 튜빙 펌프를 통해 전기화학적 과산화수소 발생 장치에 각각 400 ml/min로 공급하였다. 전류 공급은 최초 10 A를 공급하며 전압이 안정된 후 10 A씩 상승하여 50 A를 공급하였고 50 A에 도달하였을 때 전압은 6~8 V이며, 단위 면적당 전류 밀도는 48.7 mA/cm²이다.

그리고 전기화학적 과산화수소 발생 장치 내부의 물질 이동 및 접촉 효율에 영향을 줄 수 있는 스페이서의 유로 구조를 평가하기 위해 두 가지 형태의 스페이서를 Fig. 2의 (a)와 같이 가운데에 채널 서포터를 추가하여 전해질이 이동할 수 있는 여러 개의 플로우 채널을 형성한 타입(channel supporter type spacer)과 (b)와 같이 채널 서포터 없이 단일 플로우 채널을 형성한 타입(no channel supporter type spacer)으로 제작하였고, 이를 조합하여 (c)~(d)와 같이 양·음극 전극과 양이온 교환막 사이에 적용하였다. (c)는 C-C (anode:

Channel supporter, cathode: Channel supporter)형 스페이서, (d)는 N-N (anode: No channel supporter, cathode: No channel supporter)형 스페이서, (e)는 C-N (anode: Channel supporter, cathode: No channel supporter)형 스페이서 그리고 (f) N-C (anode: No channel supporter, cathode: Channel supporter)형 스페이서로 명명하였다. 밝은 회색의 스페이서는 양극 스페이서이며 어두운 회색의 스페이서는 음극 스페이서이며, 양극 스페이서와 음극 스페이서 사이에는 양이온 교환막이 존재한다.

단위시간당 과산화수소의 발생 농도는 산화-환원 적정법인 과망간산법을 이용하여 측정하였다. 과망간산법을 이용한 과산화수소 발생 농도 측정 시 적정 반응의 반응식은 다음의 식 (4)와 같다.

과산화수소 적정 과정은 다음과 같다. 먼저 전기분해 후 배출된 음극 전해질 5 ml와 45 ml 증류수를 혼합한 용액에 1:1 부피 비로 증류수에 희석한 황산 용액 3 ml를 첨가한 분석 대상 용액을 제조한다. 그리고 오토 뷰렛을 이용하여 직접 제조한 0.02 mol 과망간산칼륨 수용액을 조금씩 첨가하여 적정한다. 과산화수소의 농도 계산은 다음의 식 (5)를 이용하여 계산하였다.

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{5}{2} \times \frac{\text{KMnO}_4 \text{ 부피}}{\text{시료 부피}} \times \text{KMnO}_4 \text{ 몰 농도} \times \text{H}_2\text{O}_2 \text{ 분자량} \quad (5)$$

5/2는 적정 반응에 참여한 과망간산칼륨과 과산화수소의 몰비이다. KMnO_4 부피는 과산화수소 적정에 사용된 KMnO_4 의 부피이며 KMnO_4 의 몰 농도는 0.02 mol/L이고 과산화수소의 분자량은 34.014 g/mol이다.

그리고 과산화수소 발생 효율은 이론적 전기화학적 발생량에 대한 실제 전기화학적 과산화발생량의 퍼센트로

계산하였다. 먼저 과산화수소의 이론적 전기화학적 발생량은 패러데이의 법칙에 따라 식 (6)을 이용하여 0.634 g/A·h로 계산하였다.

$$E_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}_2}}{zF} \quad (6)$$

이때 $E_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 는 과산화수소의 전기화학당량(kg/C), $M_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 는 과산화수소의 몰질량(g/mol), z 는 분자당 전하수, F 는 Faraday 상수(96,485 C/mol)이다. 그리고 실제 과산화수소의 전기화학적 발생당량은 발생 농도에 유량을 곱한 후 인가 전류로 나누어 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

흔히 전기화학적 발생 장치에서 사용되는 C-C형 스페이서(Fig. 2(c))의 채널 서포터의 너비를 변화시켜 전기화학적 과산화수소 발생 장치의 과산화수소 발생 농도에 대한 채널 서포터 너비의 영향을 확인하였다. 스페이서의 채널 서포터 너비를 2.5 mm, 10 mm (각각의 플로우 채널 폭은 22.5 mm, 10 mm)로 조절하였으며, 양극 스페이서와 음극 스페이서는 각각의 실험에서 동일하게 사용하였다. 각각의 스페이서를 사용하며 50 A를 전기분해장치에 공급하였을 때의 단위시간당 과산화수소 발생 농도를 Table 1에 표기

Table 1. Concentration of H_2O_2 according to different spacer with narrow and wide channel supporter.

Time (min)	H_2O_2 concentration (mg/L)	
	Narrow channel supporter (2.5 mm)	Wide channel supporter (10 mm)
10	1887.78	1809.54
20	1972.81	1921.79
30	2023.83	1932.00

Fig. 2. Schematic illustration of (a) channel supporter type spacer, (b) no channel supporter type spacer and various configuration of anode/cathode spacer: light grey is anode gasket, dark grey is cathode gasket and light blue is anion exchange membrane. (c) C-C (anode: Channel supporter, cathode: Channel supporter) type spacer, (d) N-N (anode: No channel supporter, cathode: No channel supporter) type spacer, (e) C-N (anode: Channel supporter, cathode: No channel supporter), (f) N-C (anode: No channel supporter, cathode: Channel supporter) type spacer.

Table 2. Concentration of H₂O₂ according to various type spacer.

Time (min)	H ₂ O ₂ concentration (mg/L)			
	C-C type spacer	N-N type spacer	C-N type spacer	N-C type spacer
10	1887.78	1013.62	1360.56	2040.84
20	1972.81	853.75	1360.56	2159.89
30	2023.83	853.75	1360.56	2176.90
40	2006.83	857.15	1360.56	2210.91
50	2023.83	795.93	1360.56	2295.95

하였다. 채널 서포터의 너비를 2.5 mm와 10 mm로 하였을 때, 모든 조건에서 반응 시간이 지날수록 단위시간당 과산화수소 발생량이 증가하는 것을 확인하였다. 하지만, 모든 실험에서 채널 서포터 너비가 크고 플로우 채널 너비가 좁은 스페이서를 장착한 경우보다 채널 서포터가 좁고 플로우 채널 너비가 넓은 스페이서를 장착하였을 때 시간당 과산화수소 발생량이 많은 것을 확인하였다. 현재까지 보고된 여러 연구 결과에서 플로우 채널의 너비가 좁을수록 음극에서 발생한 과산화수소 배출에 유리하며 전극 표면에 공급되는 전해질의 농도를 균일하게 유지할 수 있다고 보고하고 있으나, 스페이서 내부의 플로우 채널 너비의 변화로 인해 양이온 교환막의 가용 면적이 968.63 cm²에서 533 cm²으로 크게 감소함에 따라 양이온 교환막을 통해 양극에서 음극으로 이동하는 양이온의 수가 감소하는 것이 단위시간당 과산화수소 발생량 감소에 절대적인 영향을 주는 것으로 사료된다. 그리고 이를 통해 단위시간당 많은 양의 과산화수소를 생산하기 위해 채널 서포터의 너비가 좁은 스페이서를 적용하여 전극과 마주하는 양이온 교환막의 가용면적 결정에 있어 최적점을 찾는 것이 중요함을 확인할 수 있었다.

앞서 서술한 실험에서의 결과를 토대로 상대적으로 채널 서포터의 너비가 얇고 플로우 채널의 너비가 큰 스페이서를 활용하여 음극과 양극에서의 채널 서포터 유무에 따른 전기화학적 과산화수소 발생 장치의 과산화수소 발생량을 비교하였다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 C-C형 스페이서, N-N형 스페이서, C-N형 스페이서와 N-C형 스페이서를 적용한 전기화학적 발생 장치에 50 A의 전류를 공급하였을 때 발생하는 단위시간당 과산화수소의 발생 농도를 Table 2에 나타내었다. 단위시간당 과산화수소의 발생량은 N-C형 스페이서, C-C형 스페이서, C-N형 스페이서 그리고 N-N형 스페이서 순으로 많음을 관찰하였으며 N-N형 스페이서를 적용하였을 때 반응 시간이 길어질수록 단위시간당 과산화수소의 발생량이 점차 감소함을 확인할 수 있었다. Fig. 3은 Table 2의 단위시간당 과산화수소 발생 농도를 바탕으로 과산화수소 발생 효율을 계산하여 그래프로 나타낸 결과이다. N-N형 스페이서를 적용한 경우 반응 시간이 10분일 때 38.35%의 발생 효율을 보이지만, 반응 시간이 50분일 때 30.12%의

Fig. 3. Generation efficiency of H₂O₂ according to various type spacer.

발생 효율을 보이며 발생 효율 감소가 일어나는 것을 확인할 수 있었다. C-N형 스페이서를 적용한 경우 반응 시간이 10분일 때 51.48%의 발생 효율을 보이며 반응 시간이 50분일 때까지 동일하게 유지되는 것을 확인하였다. N-C형 스페이서를 적용한 경우 반응 시간이 10분일 때 77.22%의 발생 효율을 보이며 반응 시간이 50분일 때 86.87%의 가장 높은 발생 효율을 보이는 것을 확인하였다. C-C형 스페이서를 적용한 경우 반응 시간이 10분일 때 71.43%의 발생 효율을 보이며 반응 시간이 50분일 때 76.58%의 발생 효율을 나타내는 것을 확인하였다. 따라서 N-C형 스페이서와 같이 양극 스페이서는 채널 서포터가 없으며, 음극 스페이서는 채널 서포터가 존재하는 경우 가장 높은 과산화수소 발생 효율이 높으며, 이러한 결과는 과산화수소 생성에 관여하는 음극에 채널 서포터가 존재하여 플로우 채널이 형성되므로 음극 전해질의 이동이 용이하여 생성된 과산화수소의 배출과 음극 전해질의 공급이 원활하게 이루어지기 때문으로 사료된다. 하지만 N-N형 스페이서의 경우 이전에 보고된 연구결과와 같이 채널 서포터가 존재하지 않기 때문에 음극 전해질이 전극 표면을 이동할 때 모든 영역에서 동일한 유속으로 이동하지 않으므로 전기분해반응으로 생성된 과산화수소의 배출과 음극 전해질의 공급이 원활하게 이루어

Table 3. Comparison of current efficiency and generated H_2O_2 concentration of electrochemical H_2O_2 generator with large electrode and Na_2SO_4 electrolyte.

Electrode	Electrode area (cm^2)	Electrolyte	Current Efficiency (%)	H_2O_2 concentration (mg/L)	Reference
Carbon black - CNT	1025	10 PSU Na_2SO_4	86.87	2295.95	this work
Carbon black	707	0.1 M Na_2SO_4	34	65.4	18)
Carbon-PTFE	100	0.05 M Na_2SO_4	41.1	38.1	19)

Table 4. Concentration and generation efficiency of H_2O_2 with different electrolyte concentration.

Current (A)	10 PSU Na_2SO_4		20 PSU Na_2SO_4	
	Concentration (mg/L)	Generation efficiency (%)	Concentration (mg/L)	Generation efficiency (%)
50	1904.78	72.07	2772.14	78.66
80	2908.20	68.77	4217.74	74.80

지지 않아 효율이 점차 감소함을 확인하였다. 따라서, 음극에만 채널 서포터가 존재하는 C-N형 서포터가 과산화수소 생산을 위한 전기화학적 과산화수소 발생 장치에 가장 적절할 것으로 판단하였다.

최근에 보고된 대면적 전극을 가진 전기화학적 과산화수소 발생 장치의 과산화수소 발생농도, 전류 효율과 N-C형 스페이서를 적용하였을 때의 과산화수소 발생 농도, 전류 효율과 비교하여 Table 3에 나타내었다. Table 3의 결과에서와 같이 본 연구의 N-C형 스페이서를 적용한 전기화학적 과산화수소 발생 장치가 가장 높은 과산화수소 발생 농도와 가장 높은 전류 효율을 보이는 것을 확인하였다. 하지만 현재까지 대형화된 전기화학적 과산화수소 발생 장치에 대한 연구가 초기 단계이고 연구 결과가 꾸준히 보고되고 있지 않았으며, 각각 다른 운영 조건(전극 면적, 전해질 종류 및 농도, 인가 전류 및 전압 등)으로 실험하였기 때문에 다른 연구 결과와 과산화수소 발생 농도, 전류 효율을 비교하여 정확한 기술 성숙도를 파악하기에는 어려움이 있을 것으로 사료된다.

음극 전해질인 Na_2SO_4 의 농도에 따른 과산화수소의 발생 효율을 확인하기 위해 N-C형 서포터를 전기화학적 발생 장치에 적용하여 각각 50 A와 80 A의 전류를 공급하여 테스트한 결과를 Table 4에 나타내었다. 이때, 음극 전해질의 공급량은 250 ml/min으로 하였다. Na_2SO_4 의 농도를 10 PSU로 하였을 때 50 A를 공급하여 1904.78 mg/L, 80 A를 공급하여 2908.20 mg/L의 과산화수소가 발생하였으며, 각각의 발생 효율은 72.07%와 69.57%로 계산하였다. 그리고 Na_2SO_4 의 농도를 20 PSU로 하였을 때 50 A를 공급하여 2772.14 mg/L, 80 A를 공급하여 4217.74 mg/L의 과산화수소가 발생하였으며, 각각의 발생 효율은 78.66%와 74.80%로 계산하였다. 따라서, 음극 전해질인 Na_2SO_4 의 농도가 높을수록 발생 효율이 좋은 것으로 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 전기화학적 과산화수소 생산을 위한 pilot 규모의 전기화학적 과산화수소 발생 장치를 구성하고 전기화학적 발생 장치 내부에서의 물질이동 및 접촉효율에 영향을 줄 수 있는 스페이서의 유로 구조를 평가하였으며, 전해질 농도를 최적화하였다. 연구를 통해 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) 채널 서포터의 너비가 2.5 mm와 10 mm인 스페이서를 적용하였을 경우 단위시간당 2023.83 mg/L와 1932.00 mg/L의 과산화수소가 발생하였으며, 이를 통해 과산화수소의 발생 효율을 높이기 위해서는 반응 면적을 최대한으로 확보할 수 있도록 채널 서포터의 너비를 최소화하고 플로우 채널의 너비를 최대화해야 한다고 판단하였다.
- 2) 양극 스페이서와 음극 스페이서의 채널 서포터 존재 유무에 따른 과산화수소 발생 효율의 변화를 분석하였다. 분석 결과 음극에만 채널 서포터가 존재하는 N-C형 스페이서가 최대 86.87%의 발생 효율을 보이는 것을 확인하였고 이를 통해 음극에 유로 형성을 통해 전해질을 공급하며 양극의 채널 서포터를 제거하여 전극과 양이온 교환막의 접촉효율을 최대화하였을 때 과산화수소의 발생 효율이 가장 좋은 것을 확인하였다.
- 3) 음극 전해질인 Na_2SO_4 의 농도를 10 PSU와 20 PSU로 각각 공급하여 전해질 변화에 따른 과산화수소 발생 효율의 변화를 관찰하였을 때, 50 A 공급 기준으로 각각 72.07%와 78.66%의 발생 효율을 보이는 것을 확인하였다. 따라서, 과산화수소의 발생 효율을 높이기 위해서는 음극 전해질의 Na_2SO_4 농도를 20 PSU로 해야 한다는 결론을 얻었다.

따라서, 본 연구의 결과를 통해 전기화학적 과산화수소 생산을 위한 고효율 전기분해장치 생산을 위해서 스페이서를 통한 전해질 유로 조절이 필수적임을 확인하였다.

Acknowledgement

본 연구는 2019년도 환경부의 「생물독성 오염물질 제어를 위한 불균일계 촉매산화시스템 개발(No. 2017000140004)」 과제의 지원을 받아 수행한 연구입니다.

References

1. Z. Qiang, J. H. Chang, C. P. Huang, Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions, *Water Res.*, 36(1), 85-94(2002).
2. J. M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, J. L. Fierro, Hydrogen peroxide synthesis: an outlook beyond the anthraquinone process, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 45(42), 6962-6984(2006).
3. P. Drogui, S. Elmaleh, M. Rumeau, C. Bernard, A. Rambaud, Hydrogen peroxide production by water electrolysis: application to disinfection, *J. Appl. Electrochem.*, 31(8), 877-882(2001).
4. A. Huissoud, P. Tissot, Electrochemical reduction of 2-ethyl-9,10-anthraquinone on reticulated vitreous carbon and mediated formation of hydrogen peroxide, *J. of Appl. Electrochem.*, 28(6), 653-657(1998).
5. T. Murayama, I. Yamanaka, Electrosynthesis of neutral H₂O₂ solution from O₂ 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. L. Chen, C. Lei, Z. Li, B. Yang, X. Zhang, L. Lei, Electrochemical activation of sulfate by BDD anode in basic medium for efficient removal of organic pollutants, *Chemosphere*, 210, 516-523(2018).
7. Y. Xia, H. Shang, Q. Zhang, Y. Zhou, X. Hu, Electrogenation of hydrogen peroxide using phosphorus-doped carbon nanotubes gas diffusion electrodes and its application in electro-Fenton, *J. Electroanal. Chem.*, 840, 400-408(2019).
8. E. Brillas, E. Mur, J. Casado, Iron(II) catalysis of the mineralization of aniline using a carbon-PTFE O₂-fed cathode, *J. Electrochem. Soc.*, 143(3), 49-53(1996).
9. R. B. Valim, R. M. Reis, P. S. Castro, A. S. Lima, R. S. Rocha, M. Bertotti, M. R. V. Lanza, Electrogenation of hydrogen peroxide in gas diffusion electrodes modified with tert-butyl-anthraquinone on carbon black support, *Carbon*, 61, 236-244(2013).
10. M. Sudoh, Y. Izawa, T. Suzuki, M. Tanaka, Y. Nishiki, New catalysts for a zero-gap type gas-diffusion electrode in chlor-alkali membrane process, *ECS Trans.*, 16(39), 61-66(2009).
11. F. L. Silva, R. M. Reis, W. R. P. Barros, R. S. Rocha, M. R. V. Lanza, Electrogenation 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).
12. Y. Gendel, H. Rotha, A. Rommerskirchen, O. David, M. Wessling, A microtubular all CNT gas diffusion electrode, *Electrochem. Commun.*, 46, 44-47(2014).
13. A. R. Khataee, M. Safarpour, M. Zarei, S. Aber, Electrochemical generation of H₂O₂ using immobilized carbon nanotubes on graphite electrode fed with air: investigation of operational parameters, *J. Electroanal. Chem.*, 659(1), 63-68(2011).
14. J. F. Carneiro, R. S. Rocha, P. Hammerb, R. Bertazzoli, M. R. V. Lanza, Hydrogen peroxide electrogeneration in gas diffusion electrode nanostructured with Ta₂O₅, *Appl. Catal., A*, 517, 161-167(2016).
15. V. S. Pinheiro, E. C. Paz, L. R. Aveiro, L. S. Parreira, F. M. Souza, P. H. C. Camargo, M. C. Santos, Ceria high aspect ratio nanostructures supported on carbon for hydrogen peroxide electrogeneration, *Electrochim. Acta*, 259, 865-872(2018).
16. W. Zhou, X. Meng, J. Gao, A. N. Alshawabkeh, Hydrogen peroxide generation from O₂ electroreduction for environmental remediation: a state-of-the-art review, *Chemosphere*, 225, 588-607(2019).
17. J. H. Lee, K. S. Lee, D. W. Kim, Development and performance evaluation of electrolysis device for hydrogen peroxide generation using gas diffusion electrode, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 40(10), 411-419(2018).
18. I. Salmeron, K. V. Plakas, I. Sires, I. Oller, M. I. Maldonado, A. J. Karabelas, S. Malato, Optimization of electrocatalytic H₂O₂ production at pilot plant scale for solar-assisted water treatment, *Appl. catal., B*, 242, 327-336(2019).
19. S. Bormann, M. M. C. H. van Schie, T. P. de Almedia, W. Zhang, M. Stockl, R. Ulber, F. Hollmann, D. Holtman, H₂O₂ production at low overpotentials for electroenzymatic halogenation reactions, *ChemSusChem*, 12(21), 4759-4763(2019).

Authors

Jin Hee Lee

Techcross Inc., Kyeongin Research Center, System Research Team, Research Engineer, ORCID[®] 0000-0003-3043-4486

Hee Joo Han

Techcross Inc., Kyeongin Research Center, System Research Team, Assistant Engineer

Jeong Hun Lee

Techcross Inc., Kyeongin Research Center, System Research Team, Assistant Engineer

Jung Hwa Jang

Techcross Inc., Kyeongin Research Center, System Research Team, Principle Research Engineer

Dae Won Kim

Techcross Inc., Kyeongin Research Center, System Research Team, Principle Research Engineer, ORCID[®] 0000-0002-6826-5107