

## 염수 전해용 가스확산 전극에 관한 연구

이동호 · 이광현<sup>†</sup> · 한정우 · 임정택 · 이오상\* · 이재도\*

한화석유화학(주) 중앙연구소 공정연구센터, 대전광역시 유성구 신성동 6, 305-345

\*한국화학연구원 화학소재연구부, 대전광역시 유성구 체국 사서함 107호, 305-600

(2001년 7월 16일 접수 : 2001년 12월 24일 채택)

## Research on the Gas Diffusion Electrode for the Brine Electrolysis

D. H. Lee, G. H. Lee<sup>†</sup>, J. W. Han, J. T. Lim, O. S. Lee\* and J. D. Lee\*

Process Research Division, Hanwha Chemical Research & Development Center,  
6 Shinsung-Dong, Yuseong-Gu, Taejeon 305-345, Korea

\*Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,  
P.O. Box 107, Yuseong, Taejeon 305-600, Korea

(Received July 16, 2001 : Accepted December 24, 2001)

### 초 록

염수 전해 공정에서 산소음극형 가스확산전극의 적용에 대해 연구, 조사하였다. 가스확산전극은 반응층, 가스확산층, 급전체로 구성된다. 반응층은 친수성 카본블랙, 소수성 카본블랙, PTFE(polytetrafluoroethylene), 은거울반응이나 함침법에 의해 담지된 은 촉매로 제조하였다. 가스확산층은 소수성 카본블랙과 PTFE로 제조되며, 반응층 내에 사용되는 급전체는 Ni 망을 사용하였다. 실험에 의하면 함침법에 의해 Ag 촉매를 반응층 카본에 담지시켜 제작된 전극(Ag 10 wt%, 바인더 20 wt%)이 산소음극 과전압이 약 700 mV, 전해조에 장착하여 측정한 전해전압(전해 조건이 80°C, 32 wt% 가성소다 그리고 300 mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도)이 약 2.2 V로 가장 우수한 결과를 나타내었다. 이는 기존 공정의 전해전압 3.4 V에 비해 30% 이상 저감된 결과이다. 또한 개발된 가스확산 전극은 염수 분해용 전해 공정에서 3개월 연속 운전이 가능하였다.

**Abstract :** The gas diffusion electrodes as oxygen cathodes for the brine electrolysis process were investigated. The gas diffusion electrode consists of a reaction layer, a gas diffusion layer, and a current distributor. The reaction layer was made from hydrophilic carbon black, hydrophobic carbon black, PTFE(polytetrafluoroethylene), and Ag catalyst loaded by the silver mirror reaction or impregnation method. The gas diffusion layer was made from hydrophobic carbon black and PTFE, and Ni mesh was used as the current distributor in the reaction layer. The result that the gas diffusion electrode (10 wt% Ag catalyst and 20 wt% binder) manufactured by applying impregnation method to the carbon black for reaction layer showed the better performance was obtained from experiments. From the half-cell test, the measured overpotential of this oxygen cathode was about 700 mV. And through the electrolysis experiment under the condition of 80°C, 32 wt% NaOH, and 300 mA/cm<sup>2</sup>, the electrolysis voltage of this electrode was about 2.2 V. The gas diffusion electrodes manufactured in the present research were capable of continuous operations for three months.

**Key words :** gas diffusion electrode, brine electrolysis, overpotential, impregnation

### 1. 서 론

염수 전해 공정은 기초화학 제품인 가성소다와 염소를 생산하며 수소 가스를 부산물로 발생시키는 전형적인 에너지 다소비형 전기화학 공정으로, 2000년 자료에 의하면 국내 소다업체는 총 20.4억 kWh(960억원)의 전력을 사용하였다. 기존의 양이온 교환막 염수 전해 공정에서는 양극으로 DSA(Dimensionally Stable Anode) 전극을, 음극으로 Pt 등의 촉매가 담지된 Ni 전

극을 주로 사용하고 있다. 이때 양극에서는 염소 이온의 산화반응으로 염소가 생산되고, 음극에서는 물의 환원반응으로 가성소다와 수소가 생산된다. 이에 비하여 가스확산전극을 음극으로 사용하는 전해조에서는 외부로부터 공급된 산소 가스가 물과 반응하는 환원반응으로 가성소다가 생산되며, 이때 수소는 발생하지 않는다<sup>1)</sup>.

산소 환원형 가스확산전극(산소음극)에 관한 연구는 연료전지용으로 개발되고 있는 산소음극을 기초로 하여, 양이온 교환막 전해조의 수소 발생 음극(수소음극)을 산소음극으로 대체 활용함으로써 전해조의 운전전압을 낮추는데 주력하고 있다<sup>2)</sup>. 가

<sup>†</sup>E-mail: leegh@hanwha.co.kr

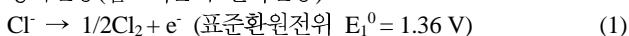
스확산전극을 염수전해 공정에 활용하기 위한 연구는 1980년대에 들어와서 미국, 독일, 일본 등에서 활발히 추진되었으나 경제성, 기술력의 부족, 타 분야에의 연구력 집중 등을 이유로 대부분 중단되었다. 다만 일본에서는 일본소다협회를 중심으로 지난 10여년간 꾸준히 연구하여 지금은 실용화 단계에 근접하고 있다<sup>3)</sup>.

본 연구에서는 카본블랙과 PTFE(polytetrafluoroethylene)를 사용하는 가스확산전극의 제조 공정, 산소 환원반응에 대한 가스확산전극의 과전압과 내구성 등에 대하여 고찰하여 보았다.

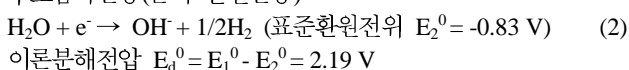
### 1.1. 수소음극과 산소음극의 비교

산소음극이란 기존의 양이온 교환막 전해조에 사용되는 수소 발생 음극을 산소가 투과할 수 있는 가스확산전극으로 개조하여 기존 전해조에서 일어나는 전기분해반응에 필요한 전압을 30~40% 낮추기 위한 음극이다. 기존 수소음극과 산소음극에서의 전극반응을 간략히 나타내면 다음과 같다<sup>4,5)</sup>.

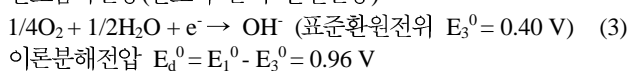
양극반응(염소이온의 산화반응)



수소음극반응(물의 환원반응)



산소음극반응(산소와 물의 환원반응)

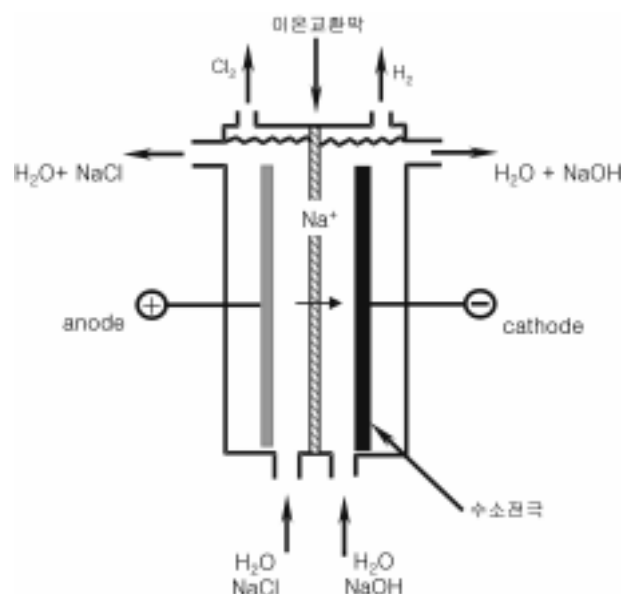


산소음극형 전해조는 수소음극형에 비해 이론분해전압이 약 1.23 V 낮으므로, 가스전극 과전압을 고려하여도 전체 전압이 약 1 V 정도 낮아져서 염수전해 공정의 사용 에너지를 효율적으로 절감할 수 있다. 이를 항목별로 간단히 나타내면 Table 1<sup>3)</sup>과 같으며, 이론적으로 기존 양이온 교환막 전해조에서 음극의 교체만으로 전기분해전압을 30% 이상 낮출 수 있음을 알 수 있다. 이론분해전압은 위에서 언급한 분해반응식에 기인한 것이며, 수소음극은 가스전극 과전압, 산소음극은 수소과전압의 발생을 무시한 것이다. 산소음극에서 나타난 가스전극 과전압은 음극실에 산소를 공급할 경우 발생하는 저항에 의한 전압 상승을 의미하며, 과전압을 최소화하는 전극을 개발하는 것이 본 연구의 주된 관심 사항이다.

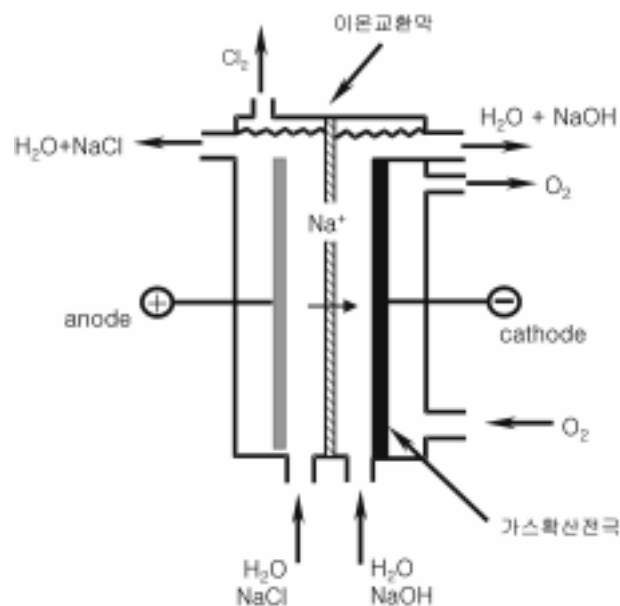
수소음극형 전해조와 산소음극형 전해조 구조를 간략히 비교하면 Figs. 1, 2와 같다. Fig. 1은 현재 일반적으로 사용되고 있는 수소 발생 음극형 양이온 교환막 전해조의 개략도이며, Fig. 2는 산소음극으로 개조하였을 경우의 산소음극형 전해조의

**Table 1. Cell voltages of hydrogen cathode and oxygen cathode at 300 mA/cm<sup>2</sup>, 90°C<sup>3)</sup>.**

항 목	수소음극	산소음극
이론분해전압(V)	2.19	0.96
수소과전압(V)	0.3	-
염소과전압(V)	0.05	0.05
막 저항(V)	0.3	0.3
가스전극 과전압(V)	-	0.5
각종 저항(V)	0.46	0.46
합 계	3.30	2.27



**Fig. 1. Electrolyzer with hydrogen cathode.**



**Fig. 2. Electrolyzer with oxygen cathode.**

개략도이다. 기존 전해조의 음극실을 가스실과 음극실로 분리하여, 산소 혹은 공기의 흡입과 배출이 가능하도록 개조되어 있음을 알 수 있다. 가스실과 음극실은 전극으로 분리되어 있으며, 이 전극은 일반적으로 가스확산전극이라고 통칭하고, 친수성의 반응층과 소수성의 가스층이 결합된 구조를 갖고 있다. 이 가스층은, 액체의 확산은 최대한 억제하고 가스의 이동만이 가능한 기공 구조를 갖고 있다<sup>6,7)</sup>.

### 1.2. 산소음극에서의 반응

전해조 내 산소음극에서 유입가스가 액과 접촉하여 가성소다를 생성하는 반응과정을 간략히 표현하면 다음의 5단계로 나타낼 수 있다.

① 가스실에서부터 가스확산층 기공 내부로의 산소 확산

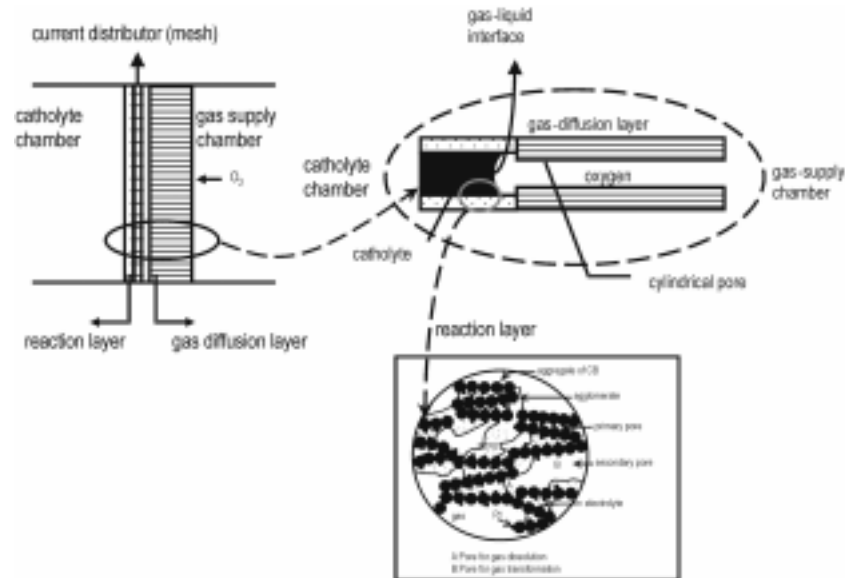


Fig. 3. Schematic representation of the oxygen electrode.

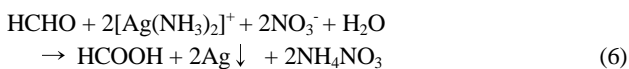
- ② 기체-용액 접촉면에서의 산소 용해
  - ③ 반응층 기공 벽면에서 electroactive site로의 용해된 산소의 확산
  - ④ electroactive site에서 용해된 산소의 표면 작용(환원반응)
  - ⑤ 반응층 기공 내 전해질 속의 OH<sup>-</sup> 이온의 확산
- 위의 반응 단계에서 언급한 산소음극의 구조를 Fig. 3에 나타내었다<sup>8,9)</sup>.

## 2. 실험

### 2.1. 가스확산 전극의 제작

#### 1) 반응층/가스층 분말 제조

가스확산전극에 사용되는 반응층 분말은 은거울 반응법과 합침법의 두 가지 형태로 제조하여 사용하였다. 은거울 반응법에 의한 제조 방법은 친수성 카본 블랙(Ketjen Black, 이하 KB로 약칭)을 비이온성 계면활성제로 분산시킨 후 은촉매를 환원시켜 카본에 담지하였다. 이러한 은거울반응의 반응 메커니즘은 다음과 같다.



위의 반응은 질산은 용액에 암모니아수를 가할 때 우선 갈색의 앙금이 형성되며, 암모니아수의 계속된 투여로 이 앙금이 착이온 형태의 무색 투명한 암모니아성 질산은 용액으로 바뀌게 된다. 이후 포르말린 용액의 투여로 이 암모니아성 질산은 용액이 환원되어 은이 석출되며 KB에 담지되게 된다. 이 혼합액에 바인더(PTFE emulsion)를 첨가하여 반응층 원료 분말을 제조하였다.

반면 합침법에 의한 반응층 분말 제조 방법은, 산화은( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) 혹은 과산화은( $\text{Ag}_2\text{O}_2$ ) 분말을 알칼리성 수용액에 녹인 후, 친

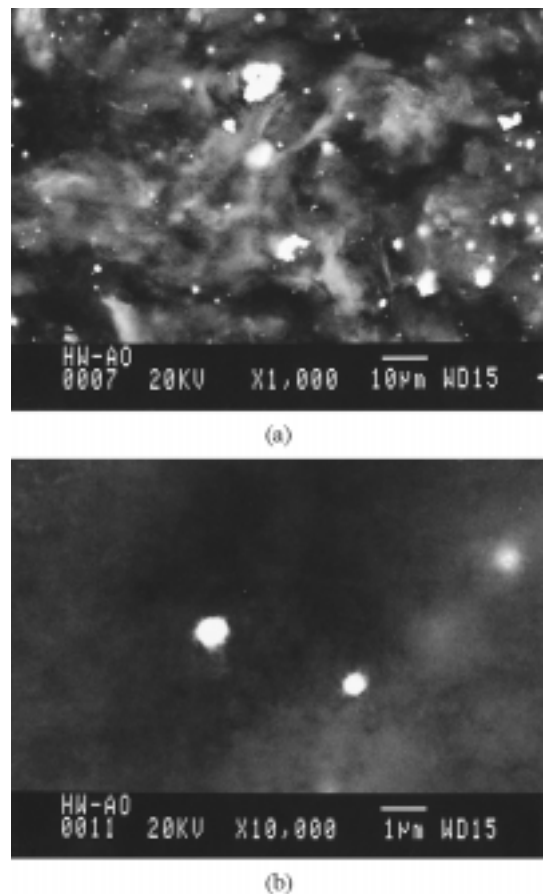


Fig. 4. (a) SEM image for size and distribution of Ag particles ;  $\times 1,000$ . (b) SEM image for size and distribution of Ag particles ;  $\times 10,000$ .

수성카본을 넣고 혼합한다. 이렇게 제조된 카본을 일정온도( $200 \sim 400^\circ\text{C}$ )로 처리하여 산화은 또는 과산화은을 분해하여 카본에

은을 담지한다. 가스층 원료분말은 비이온성 계면활성제로 분산시킨 소수성 카본 블랙(Denka Black, 이하 DB로 약칭)에 PTFE 현탁액을 첨가하여 제조한다. 제조된 반응층 분말의 Ag 촉매 분포는 Fig. 4의 SEM(Scanning Electron Microscope) 사진으로 확인할 수 있었다. (a)는 1,000배 확대된 사진이고, (b)는 10,000배 확대한 것이다. 사진에서 보듯이 형성된 Ag 입자는 최소 0.2  $\mu\text{m}$ 에서 최대 8  $\mu\text{m}$ 까지 분포되어 있다. Ag 촉매의 활성을 높이고, 전해전압을 줄이기 위하여 형성된 입자크기를 최소화하고 입자 분포를 최적화하여야 한다.

## 2) 가스확산전극의 제작

제조된 반응층과 가스층 원료 분말을 각각 페이스트 상으로 만들고 물러로 밀어 시트를 만든 후, '반응층 시트/Ni 망/반응층 시트/가스층 시트'로 적층하여 가압한 후 건조한다. 여기에서 Ni 망은 급전체의 역할을 한다. 건조된 적층을 가열·가압하여 가스확산전극을 제조한다. 경우에 따라 반응층 원료 분말과 가스층 원료 분말을 혼합하여 반응층 시트를 제조하기도 한다.

## 2.2. 산소 환원반응에 대한 가스확산전극의 과전압과 내구성

제조된 가스확산전극의 성능을 평가하기 위하여 백금 상대극(counter electrode, C)과 포화칼로멜전극(SCE) 참조전극(reference electrode, R)을 사용하여, 3극식의 반쪽전지를 구성하였다. 이 측정장치를 Fig. 5에 간략히 나타내었다. 전해액으로는 80°C의 32% NaOH 수용액을 사용하였으며, 전해 실험은 Potentiostat/Galvanostat(EG&G, Model 273A)를 사용하여 300 mA/cm<sup>2</sup> 조건에서, 유효 전극 면적 1 cm<sup>2</sup>의 가스확산전극을 대상으로 산소환원반응 전위를 SCE에 대해 측정하였다. 측정된 산소음극의 환원반응 전위는 분극(polarization)에 의해 표준환원전위  $E_0^0(=0.40 \text{ V})$ 와 편차를 나타내며, 이 편차에 해당하는 전위의 크기가 가스확산전극의 과전압으로서 본 실험에서 제조된 전극의 전해성능을 표시하는 주요 변수이다.

또한 제조 전극의 상대적인 내구성을 평가하기 위해, 위와 동일한 전해계에서 시험극과 상대극만으로 구성된 2극식의 전지계를 구성하여 여러 전류밀도 조건에서 전해전압을 측정하는 가속화 실험을 수행하였다. 실제 전해조 운전 조건인 300 mA/cm<sup>2</sup>보다 가혹한 1,200 mA/cm<sup>2</sup> 조건에서, 전해전압이 일정한 값을 유지하는 시간을 측정함으로써 제조전극의 상대적인 내구성을

평가할 수 있다. 실제로 일정 시간이 경과한 후에는 전해전압이 상승하며, 산소의 환원반응이 아닌 수소가 발생하는 반응이 일어남을 확인할 수 있다. 이때는 전극이 더 이상 산소음극으로서의 역할을 하지 못함을 의미한다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 세공구조

산소음극에서의 반응은 반응층 내의 기공으로 침투한 전해액(약 30% NaOH 수용액)과 가스확산층을 통해 반응층 내의 기공으로 확산된 공급 산소, 반응층 내의 기공에 담지되어 있는 촉매의 3상 계면에서 전해 반응이 일어난다(Fig. 3 참조). Miura 등<sup>10)</sup>에 의하면 가스확산전극에서 전해가 일어날 때, 전해액은 0.09  $\mu\text{m}$  이상의 기공(이하 대기공)에만 채워지는 것으로 예측하였다. 그러나 전극 성능이 높아지기 위해서는 공급 산소의 확산도 원활해야 하며, 전해액의 가스확산층으로의 누출도 막아야 한다. 따라서, 전해액의 침투도 중요하지만 공급 산소의 균일한 확산도 함께 이루어져야 하므로 0.09  $\mu\text{m}$  이하의 기공(이하 미세기공)도 적절히 조화롭게 분포되어 있어야만 한다. 미세기공이 많이 분포하게 되면 가스의 확산성이 증가하게 되므로, 전체적으로는 공급 산소의 용해도가 증가하게 된다. 이것은 전극 성능을 향상시키는 중요한 요인이 될 수 있으므로, 전극 자체는 전해액이 침투할 수 있는 대기공과 공급 산소의 확산이 가능한 미세기공의 조화가 이루어져야만 한다. 따라서, 이러한 조건을 만족하는 적절한 전극 재료의 선정 및 전극 설계가 중요하다.

Table 2에 Mercury Porosimeter(Micromeritics, Autopore II)로 측정된, PTFE 함량 변화에 따른 반응층 및 가스층용 시트에 대한 세공 부피와 크기 분포의 변화를 나타내었다. 이때  $d$ 는 기공의 크기를 나타낸다. 일반적으로 PTFE는 전극 물질인 카본블랙의 강도를 향상시키기 위한 바인더로 사용된다. KB의 경우에는 PTFE 함량 증가에 따른 경향성이 나타나지 않으며, 대기공과 미세기공의 부피 비율은 2.7:1 정도로 비슷하게 유지되므로 반응층 재료로 적합함을 알 수 있다. KB는 액의 침투가 용이한 즉, 대기공이 많이 분포되어 있는 친수성 물질로서, PTFE의 양이 전체 기공 분포에는 영향을 주지 않고, 바인더의 역할만 하게 된다. 즉, 기공 분포에 영향을 주기에는 PTFE의 양이 부족한 것이다. 이는 KB의 비표면적이 726 m<sup>2</sup>/g으로서 고분자인 PTFE와 비교가 되지 않을 정도로 크기 때문이다. 물론 PTFE의 양을 극단적으로 증가시키면 기공의 크기가 감소하고 전극의 강도가 향상되겠지만, 이는 전극 재료로서의 대기공과 미세기공의 조화, 전기전도성, 전해성능 등을 고려할 때 바람직하지 않다. 따라서, KB의 반응층 특성에는 영향을 주지 않고,

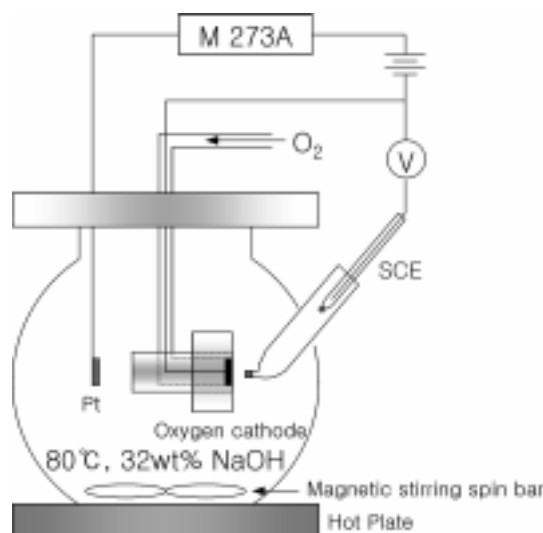


Fig. 5. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 2. Pore total volumes versus PTFE contents.

종류	PTFE (wt%)	총세공부피 (ml/g)	$d > 0.09 \mu\text{m}$ (ml/g)	$d < 0.09 \mu\text{m}$ (ml/g)	평균기공 ( $\mu\text{m}$ )
반응층 (KB)	5	1.766	1.294	0.472	0.1442
	10	1.664	1.196	0.468	0.1457
	15	1.842	1.343	0.499	0.1464
	20	1.799	1.321	0.478	0.1472
가스확산층 (DB)	10	1.394	0.825	0.569	0.1877
	20	0.749	0.279	0.470	0.0601
	30	0.489	0.155	0.334	0.0555
	40	0.285	0.062	0.223	0.0518

바인더로서 요구되는 적절한 강도 부여에 필요한 PTFE 함량만이 필요한 것이다. 이에 반해, 소수성이 강한 DB의 경우는 PTFE 함량 증가에 따라 대기공과 미세기공의 부피가 급격히 감소함을 알 수 있으며, 특히 PTFE 함량이 높아지면 미세기공이 대기공보다 많아짐을 알 수 있다. 이는 DB의 비표면적이  $42 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로서 KB에 비교해 훨씬 작으므로 PTFE의 영향이 크게 나타난 것이다.

즉, PTFE는 바인더의 역할 뿐만 아니라 DB의 소수성을 더욱 높여주는 역할도 하게 된다. 따라서, DB는 바인더로 사용되는 PTFE의 양에 따라 소수성과 미세기공의 양을 쉽게 조절할 수 있으므로, 액의 침투를 억제하고 산소의 원활한 공급을 목적으로 하는 가스확산층 재료로 적합한 것으로 판단된다. 그러나, 반응층과 마찬가지로 가스확산층도 전극으로서의 역할이 요구되므로, 전기전도성 등의 인자를 함께 고려하여 PTFE 함량을 결정해야 한다.

### 3.2. 비저항

Fig. 6에 4-point probe법(Resistivity tester; Cascade Microtech, Inc., Current source; Lake Shore Cryotronics Inc. model 120, Digital multimeter; Keithley model 196)으로 측정된 비저항 측정 결과를 도시하였다. 전극 시트의 비저항은 카본 블랙 종류와 PTFE 함량에 따라 크게 차이를 나타내었다. DB로 제작한 가스층용 시트의 비저항( $0.2 \sim 0.5 \Omega \cdot \text{cm}$ )은 PTFE 함량이 증가함에 따라 비교적 큰 폭으로 감소하는 경향을 나타내었으나, KB로 제작한 반응층용 시트의 비저항( $0.15 \sim 0.2 \Omega \cdot \text{cm}$ )은 변화 정도가 그리 크지 않았다. PTFE의 함량에 따른 이러한 전기적 특성의 변화는 3.2절에서의 기공 분포에 대한 PTFE의 영향과 유사하다.

즉, KB는 DB에 비해 전도성이 큰 물질이며, PTFE는 전기전도성을 저하시키는 작용을 할 것이다. 그러나, KB의 경우에는 비표면적이 커서 DB보다 PTFE의 영향을 적게 받게 된다. 또한, 가스확산층의 비저항 측정 결과는 相川洋明<sup>3)</sup>의 실험값과 유사한 경향을 나타내고 있다.

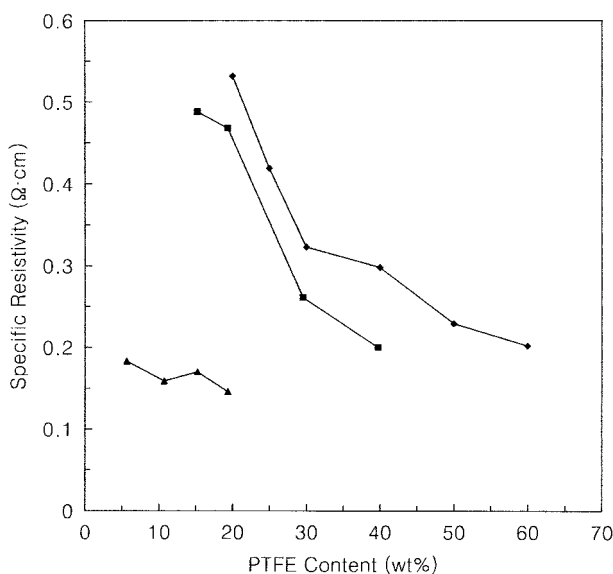


Fig. 6. Changes in specific resistivities measured at various PTFE contents. (▲ : reaction layer(Ketjen black), ■ : gas diffusion layer(Denka black), ◆ : reference data<sup>3)</sup>)

### 3.3. 가스확산전극의 가스 투과도

산소음극형 전해조 음극에서의 주된 반응은 유입된 산소와 물의 환원반응에 의하여 생성된 OH<sup>-</sup>기와 멤브레인을 통과한 Na<sup>+</sup>이온이 반응하여 가성소다(NaOH)를 생산하는 것이다. 따라서 전류밀도에 비례하는 산소의 공급이 매우 중요한 변수 중의 하나로 작용한다. 전류밀도에 비하여 산소의 양이 적을 경우 산소음극 반응이 둔화되어 전해전압이 상승하게 되고, 또한 이론적인 산소 요구량보다 과다하게 투여할 경우 잔류 산소가스에 의한 음극실 내 가스층 생성에 따른 저항 증가로 전해전압이 상승하게 된다. 적절한 산소를 저압에서 공급 가능한 전극(가스확산층)의 제작이 전해조 성능 및 전해효율에 큰 영향을 미치는 것으로 판단되며, 본 연구에서의 실험 결과 염수 전해 설비에서는 이론량의 1.2배의 산소 유입이 적당한 것으로 측정되었다. Fig. 7에 여러 조건에서 제작된 가스확산전극의 가스 투과율을 나타내었으며(3.1절 참조), 실험에 대한 조건은 Table 3에 나타내었다. 가스층은 실험에서 가스투과성 및 성형성을 고려하여 일정한 조건(바인더 70 wt%/Carbon wt)으로 고정하였고, 반응층의 조건을 변경하며 실험하였다. 가스확산전극의 가스투과도, 즉 전극 내 형성된 기공의 크기는 바인더 첨가비와 밀접한 관계가 있었으며, 그 외 분산도(계면활성제 첨가량), 성형압력, 그리고 카본의 종류에 따라서도 약간의 차이가 있었다.

### 3.4. 반응층 제조 조건에 따른 과전압 및 내구성

반응층 카본에 Ag의 담지 상태 및 담지량 그리고 담지된 Ag의 크기, 카본 종류에 따른 전기전도도, 반응층에 형성된 기공

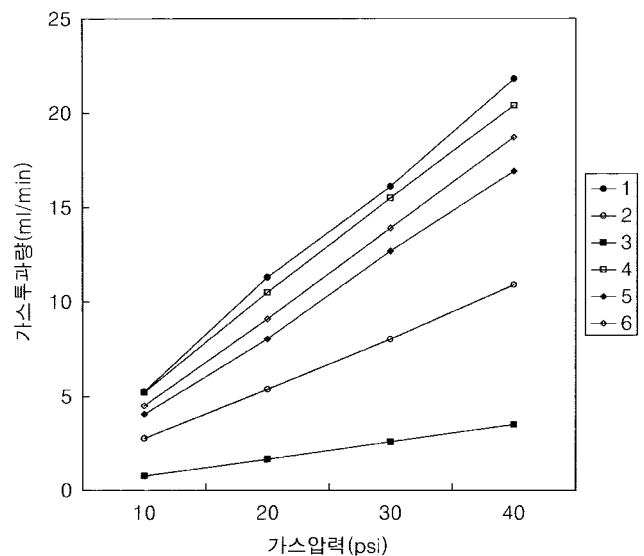


Fig. 7. Oxygen permeabilities versus inlet oxygen pressures. (figure captions : listed in Table 3)

Table 3. Manufacturing conditions of gas diffusion electrodes.

실험번호	(wt%/carbon weight)			
	Ag 담지방법	Ag 담지량	계면활성제	바인더
1	은거울반응법	10	70	20
2	은거울반응법	10	70	40
3	은거울반응법	10	70	60
4	합침법	10	0	20
5	합침법	10	35	40
6	합침법	10	0	60

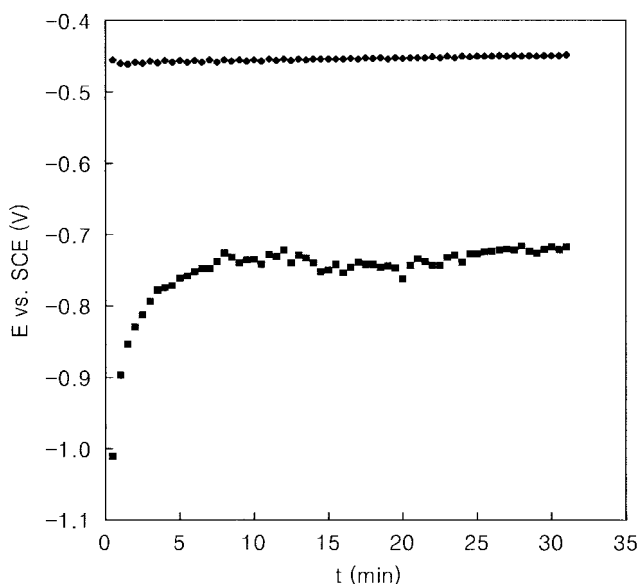


Fig. 8. Comparison of impregnation and silver mirror reaction electrodes for overpotentials (◆ : impregnation, ■ : silver mirror reaction).

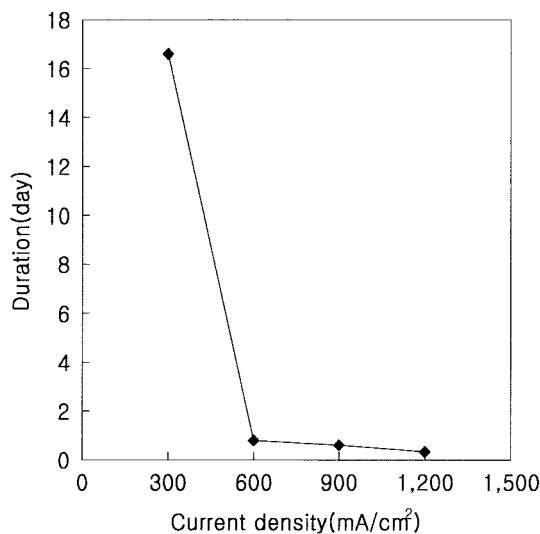


Fig. 9. Durations of gas diffusion electrodes for operating current densities.

에서 대부분의 반응이 진행됨으로 형성된 반응층 형태, 반응층의 친수화도, 전기전도체(급전체)의 종류 및 형태 등 많은 요인에 의하여 반응층에서 진행되는 반응 정도가 다르게 나타날 수 있다. 본 실험에서는 은거울반응법과 함침법에 의하여 Ag를 담지한 가스확산 전극을 대상으로 전해조 내에서의 염수전해 특성을 살펴보았다. Fig. 8은 반응층은 KB, 가스층은 DB, Ag 10 wt%, PTFE 바인더 20 wt%인 조건에서 각각 제작된 가스확산 전극을 80°C, 32% NaOH, 300 mA/cm<sup>2</sup>의 조건에서 반쪽전지 실험을 수행한 결과이다. Fig. 8에서 보듯이 현재까지의 실험에 의하면 과산화은의 함침법에 의한 Ag 담지 전극은 약 700 mV(표준수소전극에 대하여 환산화 경우), 은거울반응에 의해 제작된 전극은 약 940 mV의 과전압을 나타내었다. 특히 함

침법에 의해 Ag 촉매를 반응층 카본에 담지시켜 제작된 전극의 경우에는, 실제 소형 전해조(100 mm×100 mm)에 장착하여 운전한 결과 전해전압이 약 2.2 V의 우수한 결과를 나타내었다. 이는 기존 공정의 전해전압 3.4 V에 비해 30% 이상 저감된 결과이다. 이와 같은 함침법에 의한 Ag 담지 전극의 우수한 성능에 대해서는 보다 심도 있는 연구가 필요할 것으로 판단된다.

염수분해 전해조에 사용되는 산소음극형 가스확산전극은 음극실에 순환되는 고농도의 가성소다(32 wt%)와 전해에 사용되는 고전류 밀도(300 mA/cm<sup>2</sup>)에 기인하여 매우 높은 내구성을 필요로 한다. 본 연구에서는 물리적인 영향을 배제하고 전기화학적인 측면만을 고려하여 실험전해조 보다 고전류밀도(300~1,200 mA/cm<sup>2</sup>)를 가하여 염수를 전기분해하는 방법으로 간접적으로 내구성을 평가하였다. 전극의 내구성과 전류밀도와의 관계를 Fig. 9에 나타내었다. 가스확산전극 운전시 전류밀도가 300 mA/cm<sup>2</sup> 이상으로 운전할 경우 급격하게 내구성이 떨어짐을 알 수 있었다. Fig. 9는 반응층은 KB, 가스층은 DB, Ag 10 wt% (은거울반응법), PTFE 바인더 20 wt%인 조건에서 제작된 가스확산 전극을 80°C, 32% NaOH 조건에서 실험한 결과이다.

#### 4. 결 론

가스확산 전극을 이용한 산소음극형 염수 전해 공정은 기존의 전해공정(산소음극형)에 비해 30% 이상 전력비를 저감할 수 있는 기술로서 담지된 촉매의 활성에 의한 전해셀 전압 강하 및 고농도 가성소다 순환에 대한 가스확산 전극의 내구성 증가가 핵심 기술이다. 현재까지의 실험에 의하면 함침법에 의해 Ag 촉매를 반응층 카본에 담지시켜 제작된 전극(Ag 10 wt%, 바인더 20 wt%)이 산소음극 과전압이 약 700 mV, 전해조에 장착하여 측정된 전해전압(전해 조건이 80°C, 32 wt% 가성소다 그리고 300 mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도)이 약 2.2 V로 가장 우수한 결과를 나타내었다. 이는 기존 공정의 전해전압 3.4 V에 비해 30% 이상 저감된 결과이다. 또한 개발된 가스확산 전극은 염수 분해용 전해 공정에서 3개월 연속 운전이 가능하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부 중점국가연구개발사업(온실가스 저감기술개발사업) 연구비지원(1998~2000)에 의하여 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

#### 참고문헌

1. E. Yeager, *ソーダと鹽素*, **31**, 147 (1980).
2. A. Sakata, N. Furuya, A. Uchimura, H. Aikawa, and K. Saiki, *Electrochemical Society Proceeding*, **10**, 237 (1998).
3. 相川 洋明, *ソーダと鹽素*, **45**, 85 (1994).
4. 남종우, "현대의 전기화학", 37, 청우각, 서울 (1995).
5. 장재만, 이지우, "전기화학특정법", 11, 현대이카테미, 서울 (1994).
6. 相川 洋明, *ソーダと鹽素*, **49**, 95 (1998).
7. K. Saiki, N. Furuya, H. Aikawa, and A. Sakata, *Electrochemical Society Proceeding*, **10**, 228 (1998).
8. N. Furuya, *Denki Kagaku*, **59**, 800 (1991).
9. N. Furuya, *Denki Kagaku*, **60**, 354 (1992).
10. N. Miura, S. Ishida, N. Yamazoe, and T. Seiyama, *Denki Kagaku*, **52**, 618 (1984).