

전해조 멤브레인의 개발동향

과플루오르화 멤브레인이 염소—알칼리 생산자들에게 에너지 절감과 공해문제 해결의 이점을 안겨주어 세계시장에서 상승세를 견지하고 있다.

염소—알칼리 공업에 있어서 에너지 절약과 공해제어의 필요성으로 인하여 새롭고 보다 효율적인 멤브레인의 개발에 전력하고 있는 전해조 멤브레인 제조업자들이 서로 과열 경쟁하고 있다. 이런 과열 경쟁으로 멤브레인 제조업자들은 기대되는 고객을 그들의 전문적 기술로 설득시킬 목적으로 前보다 훨씬 더 많이 그들의 기술을 발표하고 있다.

염소—알칼리 공업의 수요에 상응하기 위해 증가된 멤브레인 제조용량은 수소제조, 연료전지, 에너지 저장 시스템, 공해제어 장치, 및 촉매같은 다른 응용분야의 개발에도 경쟁적인 가격으로 멤브레인의 공급의 증가를 꾀할 수 있게 되었다. 몇개의 다른 응용분야 중에는 이들 멤브레인의 독특한 이온 및 유체를 운송하는 성질에 매력을 느낀 학구적인 화학자들의 연구를 불러 일으킨 경우도 있다.

이러한 멤브레인들은 수지내에 술포네이트 또는 카복실레이트(carboxylate)基를 함유하고 있는 과불소화 ionomer membrane들이다. 이런 음이온 그룹은 염소—알칼리 전해조의 음극 간막이로부터 수산 이온들의 운송을 거의 완전히 금지하는 반면에 나트륨이온의 형태로 유통되도록 한다. 그 결과 diaphragm cell로 제조하는 것 보다 순수하고 농도가 큰 가성소오다가 제조된다. 그리고 멤브레인 전해조는 수은 전해조로부터 나올 수 있는 공해를 피하게 된다.

(C&EN, 3月20日, 1978 page. 20)

과불소화 멤브레인의 新개발을 위해 American Chemical Society의 고분자 화학부는 자기 상품

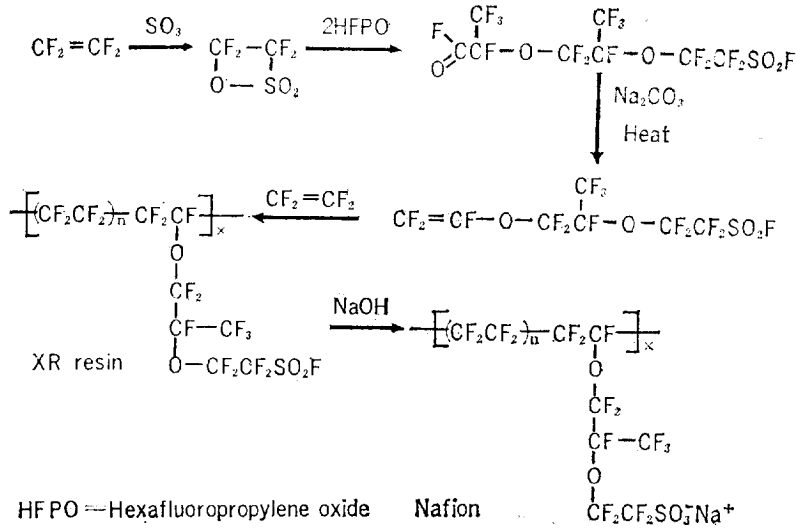
에 관해 기꺼이 토의하려하는 회사들을 연합하여 최근에 Lake Buena Vista, Fla에서 workshop을 주관하였다.

현재 세계적인 chlor-alkali cell membrane 시장에서 유리한 위치를 차지하려 하는 4개 회사는 Asahi Chemical Industry, Tokyo; Asahi Glass Co., Yokohama; Du Pont, Wilmington, Del; 그리고 Tokuyama Soda Co., Tokyo 등이며 장래성이 매우 밝다. Chlor-alkali cell 제조체인 Imperial Chemical Industries에서 membrane cell 사업 경영자인 Paul Henstridge씨는 비공산권 국가에서 염소—알칼리 제조업체는 1990년까지 새로운 염소 시설용량 즉 연간 220억 파운드를 더하게 될 것이라고 추정하고 있다. 上記 용량의 전부가 membrane cell(현재 유리한 길로 보이는)이라고 가정하면 이들 공장들은 현 시세로 1,300만~1,800만 달러에 상당하는 330만~440만평방 ft의 membrane이 필요하게 될 것이다. 그리고 membrane들은 1~2년 밖에 견디지 못하므로 membrane 제조업자들은 많은 양의 반복주문을 예상할 수 있을 것이다. 결국 비공산권 국가에서 전 염소-알칼리 생산을 membrane cell로 개조함으로써 연간 시장규모는 2억5천만 달러에 달할 수 있다.

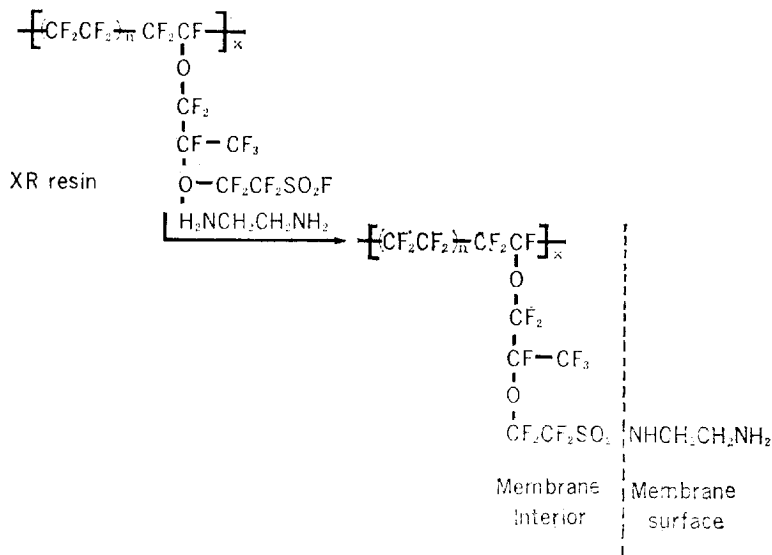
Du Pont社의 Roger A. Smith氏는 염소—알칼리 시장에 가장 최근에 내놓은 자기 회사상품인 Nafion 901에 대해 다음과 같이 서술하고 있다. 이 새로운 멤브레인은 약 70 μ m 두께의 perfluorocarboxylate 수지층이 100~300 μ m 두께의 perfluorosulfonate membrane에 적층되어 (laminated) 있고, 전체의 구성은 직물로 된 polytetrafluoroethylene을 뒤에 붙임으로써 보장시키고 있다고 한다. 음극(가성소오다) 간막이를 향하고 있는 carboxylate 층이 있는 이러한

*본문은 Chemical & Engineering News, p.24~27, (March 15, 1982)에 실려있는 것을 번역한 것임

Du Pont의 첫번째 상품인 Nafion membrane



Nafion의 표면처리



二層 membrane은 수산기가 양극 간막이 쪽으로 역이동하는 것을 방지하여 전류의 효율을 向上시키는 한편, perfluorosulfonate의 높은 전도성을 가지게 하는데 목적이 있다. 과불소화된 수지는 높은 전해조 작동 온도와 염소 및 가성소오다가 가지는 분해작용의 영향에 membrane이 잘 견디도록 한다.

Du Pont社は 20년전에 연료전지(fuel cell)에 관해 G.E와 공동연구를 하던 中, 최초로 과불소화된 ionomer membrane을 개발해냈다. Du Pont社は tetrafluoroethylene과 perfluorovinyl ether sulfonyl fluoride를 공중합시켰다. Sulfonate 단량체의 제조는 다음과 같이 sulfur trioxide와 tetrafluoroethylene을 반응시켜 2-hydroxy etha-

nesulfonic acid sultone을 만들었다. 이 sultone은 재배열하여 fluorocarbonylmethane sulfonyl fluoride로 되는데, Du Pont社는 이것을 2몰의 hexafluoropropylene oxide와 반응시켜 말단에 1-fluorocarbonyltrifluoroethoxy基를 가진 화합물을 만들었다. 이 基는 sodium carbonate와 같은 촉매와 함께 가열하면 carbonyl fluoride를 잃고 vinyl 단량체가 된다. Du Pont은 sulfonyl fluoride 형태의 공중합체 수지를 가공하기 위해 더 열가소성인 sulfonyl chloride로 변환시킨후, 수산화칼륨(potassium hydroxide)용액으로 가수분해시켜 sulfonate 형태로 만들고 있다.

보통의 sulfonate membrane은 sodium 및 물의 운송과 전도성은 높지만, 수산基의 역이동이 과다하게 된다. 따라서 Du Pont의 과학자들은 membrane이 높은 수분함량을 가지면 수산 이온에 대한 장애가 저하된다는 데 착안하여 음극 간막이를 향하고 있는 보다 높은 당량의 무게층(higher equivalent weight layer)으로 된 membrane을 개발하여, 이것을 ethylenediamine으로 표면 처리하였다. Sulfonyl fluoride 형태의 음극쪽 면과 ethylenediamine과의 반응으로 음극을 향하고 있는 N-β-aminoethylsulfonamide基가 만들어졌다. 이 基는 sulfonic acid 基보다 약 산성이며, 보다 적은 수분을 함유 하게 된다. 그러나 표면처리된 membrane은 수명이 염소—알칼리 전해조에서는 너무 짧았다.

Du Pont은 Asahi Glass社와 특허를 상호교환하는데 합의 하였으므로 Du Pont의 carboxylate 층은 Asahi Glass의 기술에 의해 제조될 가능성이 있다. Asahi Chemical의 Maomi Seko氏는 층을 쌓을수록 전기 전도성이 과도하게 저하된다

고 하면서 적층(lamination)에 의한 carboxylate 층을 만드는 방법을 비판하고 있다. Du Pont의 과학자들은 적층에 의해 보다 강건하고 오래 지속할 수 있는 membrane을 만드는 방법을 적용하여 사용자들이 자주 membrane을 교환하는 비용을 절약할 수 있게 했다.

Asahi Chemical의 Seko氏는 회사의 멤브레인 화학에 대해 설명하면서 다음과 같이 말했다. 즉 sulfonate ionomer membrane에 있어서는 표면에 카르복실화 처리를 하는 것이 더 좋다는 사실에 덧붙여 Asahi Chemical의 과학자들이 공중합체 수지의 당량 무게(equivalent weight)를 저하시키기 위해 tetrafluoroethylene에 대하여 더 낮은 분자량의 comonomer를 개발하기 위해 연구했다는 것이다. Seko氏의 회사는 이런 목적을 위하여 말단에 perfluorovinylalkane-sulfonyl fluoride와 말단에 perfluoro(α-methyl-β-vinylalkoxy)ethoxyalkanesulfonyl fluorides를 갖는 일련의 합성을 고안하였다.

Asahi Chemical社의 chlor-alkali 용량과 시장 점유율

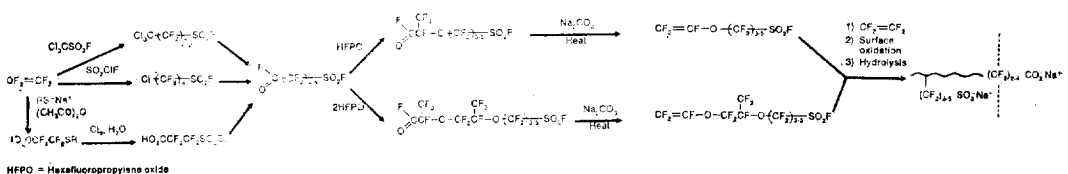
Thousands of metric tons per year	Caustic capacity*	Market share %
Asahi Chemical	520	69%
Diamond Shamrock ^b	121	16
Asahi Glass	42	6
Hooker & Uhde ^b	42	6
Tokuyama Soda	14	2
Ionics & Cellico ^b	11	1
TOTAL	750	100%

a : 기 장치되었거나 건설 중인 것.

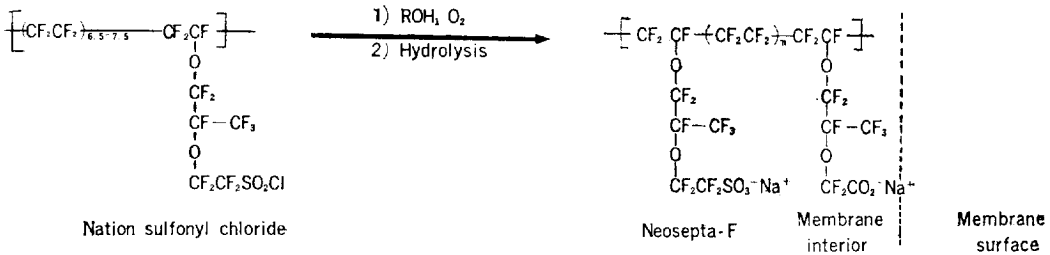
b : Du Pont Nafion membrane을 사용하고 있는 회사

근거 : Asahi Chemical Industry

Asahi Chemical이 공중합체의 당량무게를 저하시키기 위해 측쇄가 짧은 단량체를 제조하는 방법



Tokuyama Soda社가 Nafion membrane 표면을 산화시키는 방법



Asahi Chemical社는 sulfonyl基를 carboxylate 기로 표면 산화시킴으로써 수산기의 역이동이 방지되는 tetrafluoroethylene 공중합체 membrane 으로 음극部를 만들고 있다. Seko氏는 그의 회사가 sulfonyl fluoride를 sulfonyl chloride基로 전환시켜, 이 표면의 sulfonyl chloride를 sulfenic산基로 환원시키고, 이 sulfenic산을 산화시켜 carboxylate기를 만들었다고 말하고 있다. 그 결과 membrane의 carboxylate 층의 두께는 2~10 μm 이라고 그는 말하고 있다.

Tokuyama Soda社도 역시 선임연구실장인 Toshikatsu Sata氏에 의하면, 표면을 산화시켜 carboxylate基를 함유시키는 방법을 사용하고 있다. 이 회사는 sulfonyl chloride 형태로 되어 있는 Du Pont의 Nafion을 출발 물질로 하여, 표면을 알콜로 coating시키고, 알콜로 적셔진 표면을 공기 산화시키고 있다. 이 방법은 Asahi Chemical이 출발물질을 Nafion에서 tetrafluoroethylene과 自社의 comonomer로 만든 membrane으로 전환시켰던 1976년까지 Asahi Chemical에 의해 사용된 기술이다.

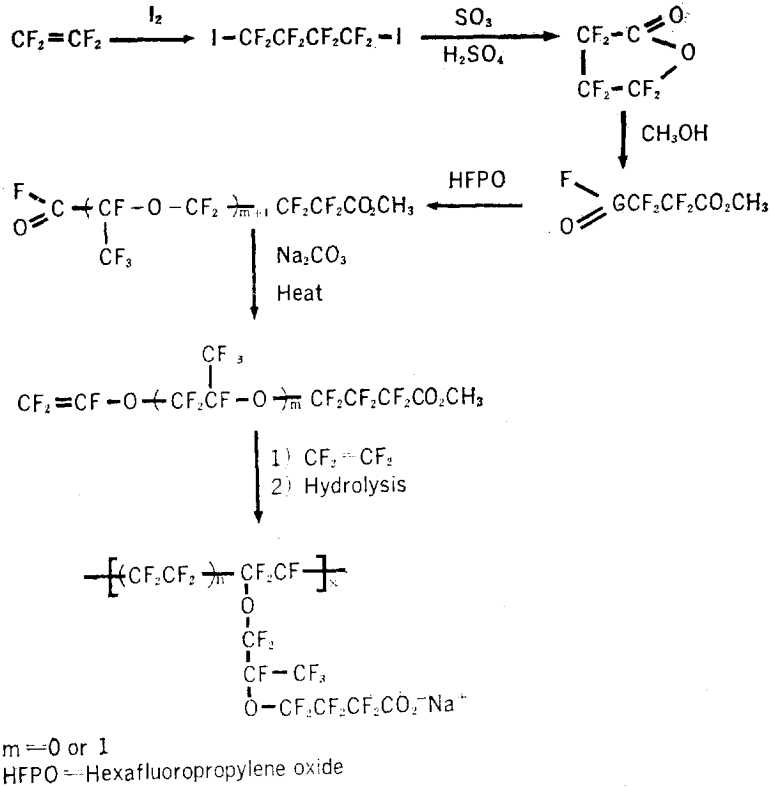
Asahi Glass는 모든 carboxylate ionomer membrane을 제조하는데 있어서 다른 세 회사들의 기술과는 다른 방법을 쓰고 있다. Hiroshi Ukihashi氏는 tetrafluoroethylene과 공중합시킬 perfluorocarboxylate 단량체를 개발했다고 말하고 있다. 그 회사는 tetrafluoroethylene을 요오드로 처리하여 1,4-diiodo-octafluorobutane을 만들고, 이것을 발연황산과 반응시켜 tetrafluorobutyrolactone을 만들고 있다. Lactone은 메탄올에 의해 tetrafluorosuccinic acid monomethyl ester acid fluoride가 된다. Acid fluoride를 1~

2 몰의 hexafluoropropylene oxide와 반응시키면 말단에 fluoroacetyl기를 갖는 화합물을 얻는다. Sodium carbonate로 가열시킨 후, 단량체들을 tetrafluoroethylene과 공중합시킨다. Methyl ester기를 알칼리가수분해시키면 membrane 수지가 제조된다. Ukihashi氏에 의하면 수지의 methyl ester 형태는 320°C이하에서는 분해하지 않고, 200~250°C의 용점에서 사출이나 압출성형으로 membrane을 용융제조할 수 있다고 한다.

공업적으로 전류효율(current efficiency) 95% 이상인 베가지 형의 membrane을 만들 수 있었다는 것은 놀라운 일이다. Asahi Chemical의 Seko氏는 자기회사의 membrane이 효율 96%, Asahi Glass의 Ukihashi氏는 Flemion membrane이 효율 97%, Du Pont의 Smith氏는 Nafion 901이 효율 94.5~96.5%, 그리고 Tokuyama Soda의 Sata氏는 Neosepta-F membrane이 효율 93~95%이라고 보고 하고 있다. 이것은 개질하지 않은 Nafion이 효율 50% 인것과 비교된다고 Sata氏는 말하고 있다.

이와같은 높은 전류효율은 만들어지는 가성오오다가 단위당 낮은 전력을 소비한다고 바꾸어 말할 수 있다. 예를들면 Asahi Chemical의 Seko氏는 평방미터당 3 kiloamperes(kamp)의 전류로는 metric ton당 2,100kwh의 전력이, 그리고 평방미터당 2kamp의 전류로는 1,950kwh의 전력이 소비되며, 한편 Du Pont의 Smith氏는 평방미터당 3kamp의 전류로는 2,400~2,600kwh, 그리고 2kamp의 전류로는 2,200kwh의 전력이 소비된다고 보고하고 있다. 이런 특징은 수은 전해조의 2,800kwh, 격막 전해조(diaphragm cell)

Asahi Glass가 carboxylate 수지를 만들기 위한 단량체의 합성개발



의 2,180kwh와 비교가 된다. 그리하여 이 새로운 membrane 재료는 격막전해조로 가성소오다 용액을 제조할 때에 생기는 높은 sodium chloride의 함량 및 생산물의 농도가 낮다는 것은 생각하지 않고도 단순히 전력소비의 면에서만 볼 때도 격막전해조와의 균형을 깨뜨려버렸다.

수산이온에 대한 4가지 반투막이 가지는 낮은 투과성 때문에 높은 전류효율에 전될 수 있는 가성소오다 용액의 최대 농도가 증가했다. 4회사 중 3개 회사는 사용자의 요구에 따라 20% 및 그 이상의 농도의 가성소오다 용액용 멤브레인을 개발했다. 20%용 멤브레인은 보다 높은 농도용 멤브레인 수지보다 낮은 당량의 무게를 갖는다. Asahi Chemical은 21% 및 30% 가성소오다용 멤브레인, Asahi Glass는 35% KOH 용으로 특별히 설계된 membrane 뿐만 아니라 20%와

35~40% 가성소오다용 Flemion membrane을 가지고 있다. Du Pont의 Nafion 901은 33% 가성소오다를 제조하며 Tokuyama Soda의 2가지 Neosepta-F membrane은 20% 및 27% 가성소오다용이다. 이와같은 가성소오다 농도의 최대치는 불과 4년 전에 membrane 전해조로 얻은 28%와 비교가 된다.

앞으로는 고체 고분자 전해질(electrolyte)로서 과불소화 ionomer membrane을 사용하므로써 전해조 부피의 축소와 더 많은 전류 효율을 증가시킬 수 있게 되었다. 그와 같은 전해조에서는 고분자 자체가 유일한 전해질이 된다. 양면은 전류 집전기로서 그리고 양극 및 음극으로서 작용하도록 금속입자로 코팅되어 있다. 고체 고분자 전해질 기술에 대해 연구하고 있는 회사로는 Asahi Glass와 이태리의 Milan에 있는 Dronzio

de Nora Impianti Elettrochimici이다. De Nora는 이러한 기술개발을 위해 Mich. 주의 Midland에 있는 Dow chemical과 합의 서명했다. (C&EN, 1981년 6월1일, page. 19))

Asahi Glass는 1m²당 2KA의 전류로 가성소오다 1 metric ton 당 1,950kwh 그리고 4KA의 전류에서 2,140kwh의 전력으로 고체 고분자 전해질 전해조로 35% 가성소오다를 생산한다고 보고하고 있다. De Nora는 1m²당 3.3KA에서 1 metric ton당 2,200kwh 전력으로 28~30% 가성소오다를 생산하였다.

Asahi Chemical의 Seko氏가 지적하고 있듯이 미국에는 없지만 전세제적으로 현재 장치되었거나 진행중인 멤브레인 전해조를 기초로 할때 연간 가성소오다 시설용량은 750,000 metric ton에 달한다. 미국에 생길 그러한 최초의 공장은 1983년에 Nafion membrane으로 대체하기로 계획되어 있는 Wichita, Kan.,에 있는 일산 200 metric ton 규모의 Vulcan Materials Co.의 공장이 될 것이다.

염소——알칼리 공업이외에, 과불소화 ionomer membrane은 다른 전해질이나 연료전지에서 특별한 용도를 갖는다. Mass.주의 Wilmington에 있는 G.E社의 Anthony B. Laconti氏가 지적하는 바와같이 G.E의 연료전지는 Gemini의 우주임무 中 수소——산소 반응으로 전기를 발생시켰다. 그리고 G.E와 다른 회사들은 산소와 크로마토그래프용 수소를 발생시키기 위해 물전해조를 제조하여 우주선이나 잠수함에 승선시키고 있다.

수소연료 또는 발전소에서 부하평형 조절기로서 전해조——연료전지와 조합된 공급조 또는 다른목적의 배터리등 같이 대규모로 membrane이 응용될 가능성은 크지만 membrane이 고가이기 때문에 제약을 받게 된다. Du Pont의 Nafion 901의 가격은 1m²당 460불이다. 3개의 일본 회사들은 가격을 누설하려 하지 않지만 아마 같을 것이다. 이러한 가격으로 인한 높은 자본투자 비용을 보상 받기 위하여 수(水)전해조는 본 멤브레인의 능력을 넘어서는 1m²당 10~20 kamp의 높은 전류로 장기간 운전될 것이다. Du Pont의

Smith氏는 Nafion 901 membrane의 수명이 염소——알칼리공업에서 1~2년으로 제시하는 것과는 반대로 수년정도로 측정된다고 말하고 있다. 대규모 수소 제조용 멤브레인은 적어도 5년은 사용할 수 있을 것이다.

어떠한 전해조 또는 연료전지 공정도 멤브레인을 사용하지 않은 다른 하나의 기구(system)와 경쟁을 해야만 할 것이다. 이러한 경쟁은 염소——알칼리 공업에서 가능하다. 왜냐하면 염소 또는 가성소오다를 제조하는 데 전기분해법보다 나은 방법이 없기 때문이다. Membrane 전해조가 확실히 다른 전해조보다 우수하게 평가되고 있다. 고성능 배터리에 대해서는 후보로 나설만한 것이 없으며, 수소는 천연가스로 부터 보다 싼 가격으로 이용될 수 있다.

과불소화 ionomer의 응용에 대해 관찰해 보자. Alta. 주의 University of Calgary, 화학교수인 Brian Kipling氏는 이들 멤브레인이 금속 도금 폐수(metal plating waste)를 처리하고, 유기화학 반응을 촉진시키고, 기체를 건조시키는 데 사용해왔다는 것에 주목했다. Kipling氏는 Du Pont의 연구를 인용하고 있는 데, 그것은 소량의 철, 구리 및 니켈을 가진 크롬 도금 폐수에서 재사용을 위해 크롬산을 회수하는 처리를 할 수 있다는 것이다. 납 양극은 크롬(Ⅲ)을 크롬(Ⅳ)로 산화시키고, 한편 다른 양이온들은 멤브레인을 통해 음극 간막이로 이동한다. 멤브레인으로 인해 원하지 않는 음이온들이 음극에서 양극 간막이로 이동하는 것이 방지된다.

Kipling이 도금 폐수의 재사용에 관하여 인용한 또 다른 방법은 Donnan분리 (dialysis)이다. Donnan의 원리로 예를들면, sodium chloride 또는 황산의 농축용액이 멤브레인에 의하여 양이온의 희박용액에서 분리된다. 나트륨 또는 수소는 둘은 처리된 수(水) 중에서 이동하여 없어진 중 금속양이온의 당량과 같은 수로 처리될 용액 속으로 이동한다. 중금속 양이온의 농축의 결과 침전 같은 다른 방법으로 처리해야 하는 용액의 부피가 보다 적어지게 된다.

촉매작용의 연구에 관해서는 Kipling은 Los Angeles의 남가주 대학에서 유기화학 교수인

George A. Olah氏가 상대적으로 낮은 온도에서 Friedel-Craft 반응을 촉진시키기 위해 sulfonic acid 형태의 Nafion을 사용한 것에 주목하고 있다.

R.I., Providence에 있는 Brown 대학의 화학 교수인 William M. Risen Jr.氏는 기상(氣相) 반응을 촉진시키기 위해 멤브레인을 사용하고 있다. 그는 Nafion membrane을 platinum(II) 용액에 적시고 난 후, 멤브레인을 건조시키기 위해 약간 가열했다. 그는 물이 제거됨으로서 platinum이 불포화 되어 기체분자를 유리하게 받을 수 있는 빈 배위부위가 만들어 진다고 제시했다. 일산화탄소를 멤브레인에 통과시킬 때

이산화탄소와 수소가 제조되는 것을 그는 관찰했다. 합성가스 공장에서는 이러한 이동반응이 수소를 만들어 내기 위해 다른 수단으로 이용되고 있다.

기체를 건조시키기 위해 N.J., 주 Oceanport에 있는 Perma Pure Products社는 이런 방법을 사용하기 위해 단위장치를 만들고 있다고 Kipling氏는 말하고 있다. 습기있는 기체는 Nafion 관을 통해 한쪽 방향으로 흐르고, 한편 건조 정화된 기체는 외부 자켓(jacket)에서 반대 방향으로 흐른다. 습기찬 기체에서 물을 제거하는 것은 기체분자들 보다 상대적으로 Nafion을 통과하는 물의 이동이 빠르다는 데 기초를 두고 있다.

(서울대공대 섬유공학과 최창남역)