



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

$\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 전극의 선택성과 고순도 수산화칼륨

제조 공정에서의 적용

Selectivity of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ electrode and its
application in high-purity KOH manufacture

2016 년 8 월

서울대학교 대학원

화학생물공학부

신 동 윤

Na_{0.44}MnO₂ 전극의 선택성과 고순도 수산화칼륨
제조 공정에서의 적용

Selectivity of Na_{0.44}MnO₂ electrode and its
application in high-purity KOH manufacture

지도교수 윤 제 용

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2016년 8월

서울대학교 대학원

화학생활공학부 화학생활공학 전공

신 동 윤

신동윤의 석사학위논문을 인준함

2016년 8월

위 원 장 이 규 태 (인)

부 위 원 장 윤 제 용 (인)

위 원 정 인 (인)

초 록

서울대학교 대학원

공과대학 화학생물공학부

신동윤

수산화칼륨은 칼륨계 화합물 제조, 의약품, 전자 재료 등 여러 분야에서 사용되는 기초 무기화합물로 용도가 다양하며 현재 KCl 용액의 전기 분해를 통해 대량 생산된다. 특히 의약품이나 전자 재료 분야에서는 수산화칼륨의 순도가 제품의 성능에 영향을 미칠 수 있기 때문에 불순물이 적게 포함되어야 한다. 이러한 수산화칼륨의 고순도화 요구에 따라 전자급 수산화칼륨 제품이 따로 생산되고 있으며 이를 만들기 위해 결정화법으로 불순물을 제거한다. 결정화법에 사용하기 위한 수산화칼륨은 나트륨 함유량이 200 mg/kg 이하여야 하는데 전자급이 아닌 일반 범용 수산화칼륨 수용액의 경우 나트륨 함유량이 ≤ 324 mM 이다. 따라서 결정화법으로 수산화칼륨 수용액을 고순도화 할 때 나트륨 불순물 함유량 감소가 불가피하다. 본 연구에서는 소듐 배터리 전극인 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 와 Ag 전극을 이용한 탈염 배터리 (desalination battery) 시스템의 Na^+ 이온에 대한 선택성을 확인하고 이를 전기 분해 전 KCl 수용액에 적용해 선택적으로 나트륨 불순물을 제거하고자

하였다. 또한 탈염 배터리 시스템의 성능을 발전 시켜 KCl 수용액의 전기 분해 후에 별도의 후처리 없이 전자급 수산화칼륨의 순도의 제품을 생산할 수 있는 가능성도 기대해 볼 수 있다. 먼저 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 전극의 Na^+ 이온에 대한 선택성을 알아보기 위해 같은 농도 (30mM)의 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 이온이 용해된 용액에서 충·방전 실험을 하였고 전극의 충전과 방전 과정에서 선택적으로 Na^+ 이온이 탈·삽입된다는 것을 확인하였다. 또한 순환전압전류법으로 전극과 각 양이온과의 반응을 통해 전극의 선택성을 간접적으로 확인하였다. 이 후 탈염 배터리 시스템을 칼륨계 화합물 제조사인 UNID 사에서 제공받은 공업용 KCl (low grade) 수용액에 적용하여 Na^+ 이온의 농도가 선택적으로 감소하는 것을 확인하였다.

주요어: 탈염 배터리, 선택적 나트륨 추출, $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$, 고순도 수산화칼륨

학번: 2014-20577

목 차

초 록.....	I
목 차.....	III
List of Figures.....	VI
List of Tables.....	VIII
제 1 장 서론.....	1
제 2 장 문헌 연구.....	4
2.1 KOH 의 용도.....	4
2.2 KOH 의 제조 방법.....	6
2.2.1 가성화법 (Causticization Process).....	6
2.2.2 전기 분해 (Electrolysis).....	8
2.3 Desalination Battery (탈염 배터리)의 원리.....	11
2.4 Sodium Manganese Oxide ($\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$) 전극의 구조 및 특성.....	15

제 3 장 연구 방법.....	19
3.1 전극 제조.....	19
3.1.1 Na _{0.44} MnO ₂ Powder.....	19
3.1.2 Na _{0.44} MnO ₂ Electrode.....	20
3.1.3 Silver Electrode.....	23
3.2 전기 화학 셀의 구성.....	24
3.2.1 탈염 배터리 셀의 구성.....	24
3.2.2 순환전압전류 코인셀의 구성.....	26
3.3 실험 방법.....	28
3.3.1 여러 이온 환경에서 Na _{0.44} MnO ₂ 전극의 선택성 실험.....	28
3.3.2 공업용 KCl 용액에서 Na _{0.44} MnO ₂ 전극의 선택성 실험.....	29
3.3.3 정전류 사이클 실험.....	31
제 4 장 연구 결과 및 고찰.....	32
4.1 Na _{0.44} MnO ₂ 전극의 Na ⁺ 이온에 대한 선택성.....	32
4.1.1 다양한 이온 환경에서의 Na ⁺ 농도 변화.....	32

4.1.2 다양한 이온 환경에서 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 전극의 순환전압전류 곡선.....	35
4.2 공업용 KCl 용액에서의 선택적 Na^+ 추출.....	38
4.2.1 공업용 KCl 용액에서의 Na^+ 농도 변화.....	38
4.2.2 선택적 Na^+ 추출의 충·방전 전압 프로파일.....	43
4.3 정전류 사이클 실험 결과.....	45
4.4 선택적 Na^+ 추출을 위한 탈염 배터리 시스템의 문제점 및 고찰.....	47
제 5 장 결론.....	50
참고 문헌.....	52
Abstract.....	56

List of Figures

Figure 1. Schematic representation of electrolysis of 300 g/L of KCl solution for manufacture of KOH in UNID company.....	10
Figure 2. Schematic of operation of desalination battery system (Pasta <i>et al.</i> , 2012).....	13
Figure 3. Orthorhombic Structure of Na _{0.44} MnO ₂ (Sauvage <i>et al.</i> , 2007).....	17
Figure 4. PITT curve of Na _{0.44} MnO ₂ (blue dotted line) and corresponding capacity curve (red solid line) (Sauvage <i>et al.</i> , 2007).....	18
Figure 5. Scanning electron microscopy (SEM) image of Na _{0.44} MnO ₂ electrode.....	21
Figure 6. X-ray diffraction (XRD) pattern of Na _{0.44} MnO ₂ electrode.....	22
Figure 7. Batch-type electrochemical cell comprised of Na _{0.44} MnO ₂ electrode as positive, Ag electrode as negative.....	25
Figure 8. Coin cell configuration for cyclic voltammetry, spacer: mdi filter paper.....	27
Figure 9. Schematic of selective removal of Na ⁺ ion from industrial low-grade KCl solution (300 g/L).....	30

Figure 10. (a) Selective Na ⁺ capturing in 30 mM NaCl, KCl, MgCl ₂ , CaCl ₂ followed by (b) selective Na ⁺ releasing in 0.1 M LiCl solution.....	34
Figure 11. (a) Cyclic voltammogram of Na _{0.44} MnO ₂ electrode in 1M NaCl, KCl, MgCl ₂ , CaCl ₂ over 0 ~ 1.0 V (vs. Ag/AgCl) (b) -0.6 ~ 1.0 V (vs. Ag/AgCl).....	37
Figure 12. Concentration ratio of K ⁺ and Na ⁺ for 3 cycles under (a) 0.6 mA/cm ² and (b) 0.2 mA/cm ²	40
Figure 13. Concentration ratio of Na ⁺ for 3 cycles under 0.6 and 0.2 mA/cm ² operations.....	41
Figure 14. The battery cell voltage (V) vs. charge (Q) of each charging/discharging steps in each cycle at current density of (a) 0.2 mA/cm ² and (b) 0.6 mA/cm ²	44
Figure 15. Charging and discharging capacity of desalination battery system for 20 cycles in 4 M industrial KCl solution.....	46
Figure 16. Schematic of continuous process of desalination battery for selective extraction of Na ⁺ from industrial KCl solution.....	49

List of Tables

Table 1. ICP–MS analysis of cations and anion in the discharging solution and representation of coulombic efficiency (Pasta <i>et al.</i> , 2012).....	14
Table 2. Concentration of Na ⁺ and K ⁺ at initial stage and after discharging step of each cycle.....	42

제 1장 서론

수산화칼륨, 혹은 가성 칼륨은 칼륨염의 제조나 의약품, 고무 및 수지 합성, 전자 재료 등의 전반적인 산업 분야에서 필요로 하는 기초 무기화합물로 자리잡고 있다. 수산화칼륨 자체로도 시약·알칼리전지 등에 쓰이며 고분자 및 수지 합성의 촉매로 사용된다. Pyrrolidone의 음이온중합에 적용되어 중합 속도와 중합 수율을 높이며 고분자 기판의 표면 개질에도 쓰인다. 의약품 분야의 경우 구충제인 헥실레조르신(hexylesorcic)의 제조, 상처 기구의 소독제인 크레졸(cresol)의 원료로도 사용된다. 이처럼 현대 산업의 전반에 걸쳐 널리 사용되는 수산화칼륨은 KCl 수용액의 전기 분해를 통한 방법으로 대량 생산되고 있다.

한편 화학 산업에서 이온 분리 기술은 여러 가지 의미에서 필수적이다. 이온 분리를 통해 폐기물 감소, 에너지 효율 증가, 불순물 제거에 의한 생산성 증가 등의 이유로 그 중요성이 강조된다. (National Research Council, 1998) 수산화칼륨 제조에서도 마찬가지로 이온 분리에 따른 불순물 제거로 고순도 수산화칼륨의 필요성이 늘어나고 있다. 일반 범용 수산화칼륨의 경우 매출 증가율이 5% 미만인 반면 전자 소재용 고순도 수산화칼륨의 매출 증가율은 30% 이상 증가하는 추세이다.

(2010년 7월 7일 자 한국 경제 기사 참조) 전자 소재 분야에서 수산화칼륨은 실리콘판의 화학적 연마에 사용되며 실리콘판의 불순물 침입이나 오염 방지를 위해 불순물이 극히 적게 포함되어야 한다. 또한 TV의 패널 유리, LCD, 태양 전지의 식각에도 사용되며 적용 범위가 늘어감에 따라 고순도 수산화칼륨이 더욱 요구된다.

수산화칼륨의 고순도화 요구에 발맞추기 위해 제조된 수산화칼륨 수용액(45 wt% or 48 wt%)을 결정화법으로 나트륨 불순물을 제거한다. (Tsugiyoshi et al, 2008) 결정화법으로 수산화칼륨을 정제함에 있어서 본 특허는 48 wt% 수산화칼륨 수용액 기준 나트륨 함유량이 200 mg/kg 이하일 것을 요구한다. 이는 약 12.97 mM로 일반 범용 48 wt% 수산화칼륨 수용액의 나트륨 함유량 ≤ 324 mM에 비해 현저히 낮다. 따라서 결정화법을 통해 고순도 수산화칼륨을 제조하기 위해서는 수산화칼륨 수용액의 나트륨 함유량을 감소시키는 전처리 과정이 필요하다.

이러한 요구 조건을 충족하기 위해 전기 분해의 반응물인 염화 칼륨 수용액에서의 나트륨 함유량을 줄이는 방법을 들 수 있다. 반응물에 없는 불순물은 생산물에도 없을 것이므로 이미 제조된 일반 수산화칼륨 수용액을 가공하기 전에 염화 칼륨 수용액의 불순물을 제거해 결정화법에 적합한 나트륨 농도를 줄이는 것이다. 혹은 이러한 과정을 통해 생산된 수산화칼륨이 이미 전자 소재용 수산화칼륨의 나트륨 함유량 기준 (0.2 wt% max)을 충족할 수도 있다. 또한 칼륨계 제품

생산 공정도에 따르면 탄산 칼륨은 제조된 수산화칼륨으로부터 파생된다. 염화 칼륨 수용액의 나트륨 함유량 감소를 통해 제조된 저나트륨 수산화칼륨 수용액은 이후에 생산될 탄산 칼륨의 불순물 농도 감소로 이어져 부가 가치를 창출할 것으로 기대된다.

나트륨 제거에 관한 연구로 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ (sodium manganese oxide)를 양극으로, 은 전극을 음극으로 사용한 탈염 배터리 (desalination battery)가 제시된 바 있다. (Pasta et al., 2012) 탈염 배터리는 일종의 배터리 시스템으로 슈퍼 커패시터를 이용한 전기 화학적 담수화에 비해 용량이 큰 배터리 전극을 이용하여 해수를 담수화 하기 위해 고안되었다. 본래의 목적은 해수 담수화였지만 잠재적으로 Na^+ 이온에 대한 선택성이 제시되었다. 따라서 본 연구에서는 전기 분해 전 염화 칼륨 수용액에서의 나트륨 불순물 제거를 위해 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 양극과 은 전극을 음극으로 적용하고자 하였다. 먼저 Na^+ 이온 외에 여러 가지 양이온이 공존하는 환경에서 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 전극의 Na^+ 이온에 대한 선택성을 확인하였다. 이후 실제 염화 칼륨의 전기 분해 공정 조건인 300 g/L (~4 M) 농도의 수용액에서 탈염 배터리 시스템을 운전해 Na^+ 이온을 선택적으로 제거하고 수산화칼륨 제조 공정에의 적용 가능성을 확인하였다.

제 2장 문헌 연구

2.1 KOH의 용도

수산화칼륨은 부식성 때문에 화학 공업에서 가성 칼륨이라고도 불리며 산업 전반에 걸쳐 활용도가 높은 기초 무기화합물이다. 활용도가 높은 만큼 기초 칼륨염이나 화합물 제조, 고무 및 수지 합성, 의약품, 전자 재료 등등 용도 역시 다양하다.

수산화칼륨의 많은 용도 중 큰 비중을 차지하는 분야는 칼륨 비누 (soft soap) 제조, 칼륨 비료, 칼륨염 등의 화합물 생산이다. 보통 비누는 고급 지방산을 수산화 알칼리 용액에서 비누화하여 냉각 고화하여 만든다. 이 때 수산화 알칼리 용액으로 더 값싸고 흔한 수산화 나트륨 대신 수산화칼륨을 사용한 것을 칼륨 비누라고 한다. 칼륨 비누는 나트륨 비누에 비해 수분을 많이 함유하고 물에 쉽게 녹기 때문에 연성 비누라고도 불린다. 한편, 수산화칼륨에는 질소, 인과 함께 식물의 3대 영양소로 꼽히는 칼륨이 풍부하기 때문에 비료로 많이 사용된다. 또한 염소 이온에 민감한 식물의 경우 염화칼륨 대신 수산화칼륨으로 칼륨 공급원을 대체할 수 있다는 장점이 있다. 질소나 인은 화석 연료 공급원에서 생산하거나 광산에서 채취할 수 있지만 칼륨 광산이 있는 국가와 지역은 한정적이다. 따라서 수산화칼륨을 이용한 칼륨 비료는 좋은 칼륨 공급원으로서의 역할을 수행할 수 있다 (한국비료공업협회,

2005).

수산화칼륨의 사용은 의약품이나 식품 가공, 그리고 전자 재료·소재 등의 산업적으로도 확대된다. 의약품으로서 헥실레조르신은 구충 및 소독 효과가 있어 구충제로 사용된다. 헥실레조르신은 레조르시놀(resorcinol)과 카프로산(caproic acid)를 축합, 환원해 제조한다. 이때 반응물인 레조르시놀의 원료로 수산화칼륨이 이용된다. 식품 가공에서 역시 수산화칼륨이 널리 이용되는데 초콜릿, 코코아, 음료, 아이스 크림 등의 가공에 이용된다고 알려져 있다. 또한 식품의 저장 수명을 늘리는 안정제로도 첨가된다. 한편, 수산화칼륨의 이용과 고순도화는 비단 의약품이나 식품 뿐만 아니라 전자 재료·소재 분야에서도 요구된다. 전자 기기와 전자 산업의 발전으로 기기들의 소형화, 경량화, 고성능화가 진행되며 플라즈마 디스플레이 패널(PDP), 액정표시 장치(LCD), 반도체 등의 산업에서 표면 식각용으로 수산화칼륨이 사용된다. 전자 기기에 들어있는 연성회로 기판의 표면 처리를 위해 수산화칼륨을 이용하며 이 때 수산화칼륨 처리 방식에 따라 기판의 접착각과 거칠기가 달라지는 연구가 보고된 바 있다. (Kim, 2013) 전자 산업 분야에서는 표면 처리 후 남는 미량의 불순물이 기기의 성능에 영향을 미칠 수 있어 고순도 수산화칼륨이 필요하다.

2.2 KOH의 제조 방법

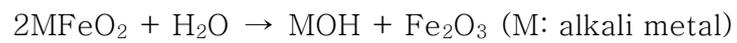
2.2.1 가성화법

수산화칼륨의 제조법으로 기존에 사용되던 방법은 탄산 칼륨을 석회유 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)와 반응시켜 대량 생산하는 가성화법이었다. 가성화법은 다음과 같은 반응식을 통해 이루어진다.



수산화칼륨의 가성화법을 위한 복분해 반응 자체는 알려져 있으나 제조 방법에 대한 특허나 연구는 많지 않다. 하지만 수산화나트륨의 제조에 관한 특허가 출원되었고 이는 수산화칼륨의 제조법과 일맥상통하기 때문에 참고할 수 있다.

수산화 알칼리 메탈의 가성화법에는 습식법과 건식법이 있다. 먼저 습식법은 위 반응대로 탄산칼륨 용액에 석회유를 첨가한 후 복분해 반응을 통해 생성된 탄산칼슘을 침전·분리한다. 이 후 생성된 수산화 알칼리 메탈 수용액을 증발시켜 45 ~ 50%로 농축하는데 이러한 증발 농축 과정은 비용이 많이 소요된다. 두 번째로 건식법은 습식법에 비해 고농도의 수산화 알칼리 메탈 수용액을 얻을 수 있다. 건식법은 탄산 알칼리 메탈을 산화철과 고상반응 시킨 후 가수 분해하여 수산화 알칼리 메탈 수용액을 얻는 방법이다.



수산화나트륨의 가성화법에는 습식법과 건식법의 장단점을 살려 두 가지 방법 모두 이용되지만 수산화칼륨의 경우 습식법으로 제조되는 방법 외에 건식법으로 만드는 예는 보고되지 않았다.

2.2.2 전기 분해

수산화칼륨 제조에 많이 쓰이던 가성화법은 19세기 말에 이르러 염화칼륨 수용액의 전기 분해법으로 대부분 대체되었다. 염화칼륨 수용액의 전기 분해는 다시 격막법과 수은법으로 나누어진다. 먼저 격막법은 흑연과 철을 각각 양극과 음극으로 사용하며 염화칼륨 수용액을 양극쪽으로 흘려준다. 이 때 양극에서는 염소가 발생하며 음극에서는 물의 분해로 인해 수산화이온과 수소가 발생한다. 전기 분해 과정에서 생기는 염소 등의 부산물 때문에 양극과 음극 구획을 나눌 필요가 있으며 석면을 사용해 나누어 음극쪽에서 수산화칼륨 수용액을 얻을 수 있다. 수은법은 흑연 양극과 수은 음극을 사용하여 염화 칼륨 수용액을 전기 분해하는 방식이다. 전기 분해를 통해 음극에 아말감을 만들며 이를 다시 물로 분해하여 수산화칼륨을 얻는다. 수은법은 격막법에 비해 순도가 높은 제품을 얻을 수 있다는 장점이 있지만 수은을 전극으로 사용하기 때문에 비용 측면에서 불리하고 환경 문제를 유발할 수 있으며 전력비가 높다고 알려져 있다.

기준에 사용되던 석면을 사용하면 전기 분해 수율이 낮으며 미처 반응하지 못해 남은 염화 칼륨이 불순물로 남게 된다. 전기 분해 후 10 ~ 15% 수산화칼륨 수용액에 10% 염화 칼륨이 남은 생성물을 결정화와 증발을 통해 약 1% 염화 칼륨 불순물이 있는 45% 수산화칼륨 용액으로 만든다. 따라서 결정화 및 증발 등의 후처리 전 전기 분해 반응 자체의 효율을 높이기 위해 석면 대신 이온 교환막을 사용해

양극과 음극 구획을 나누는 방법이 고안 되었다. (Ahn et al. 1977)

격막을 석면 대신 이온 교환막으로 대체하여 수산화칼륨의 제조 효율을 개선하였음에도 불구하고 여전히 문제는 발생하였고 양극과 음극 구획을 나누는 이온 교환막에 대한 연구는 이어졌다. 반응물로 유입되는 염화칼륨 수용액에 존재하는 미량의 Ca^{2+} 이온과 Mg^{2+} 이온이 수산화이온을 만나며 이온 교환막에서 침전되어 전해 전압을 높이고 전해 효율을 떨어 뜨린다고 보고되었다. (Suhara et al. 1981) 이러한 문제를 해결하기 위해 카르복실산 작용기를 갖는 이온 교환막을 적용하였고 이는 Ca^{2+} 이온과 Mg^{2+} 이온의 농도를 낮게 유지해 전해 효율을 증가시킨 사례가 있다.

Figure 1은 칼륨계 제품 제조사인 UNID사에서 KCl 용액을 전기 분해하는 공정을 도식적으로 나타낸 것이다. KCl 파우더를 캐나다에서 수입해 이를 300 g/L 농도의 수용액으로 만든 뒤 전기 분해 반응조의 양극 구획에 흘려준다. 이 때 반대쪽의 음극 구획에서 전기 분해된 수산화칼륨이 나오게 되는데 이는 약 30% 농도로 후에 농축되어 45% 혹은 48%의 액상 상품으로 출시된다.

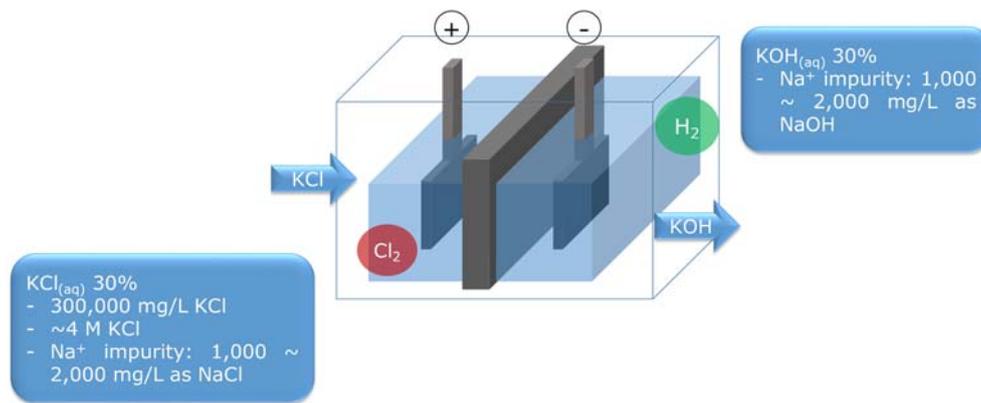


Figure 1. Schematic representation of electrolysis of 300 g/L of KCl solution for manufacture of KOH in UNID company

2.3 탈염 배터리 (Desalination Battery)의 원리

약 3.5M 에 육박하는 높은 농도의 해수를 담수화 하기 위한 기술로 소듐 배터리 전극과 은 전극을 활용한 탈염 배터리 시스템이 고안되었다. (Pasta et al., 2012) 기존에 존재하던 전기 화학적 탈염 기술인 CDI 는 슈퍼 커패시터 전극을 사용하기 때문에 속도는 빠르지만 용량이 부족해 고농도의 전해질에서 사용하기에는 적합하지 않다. 이를 보완하기 위해 슈퍼 커패시터 전극에 비해 상대적으로 용량이 높은 배터리 전극을 양극으로 사용해 해수 농도의 전해질에서 탈염을 하고자 하였다. 양이온 제거를 위해 소듐 배터리 전극인 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 를 양극으로, 음이온 제거를 위해서는 은 전극이 음극으로 사용되었다.

탈염 배터리 시스템은 회분식 반응기 (Batch process)에서 진행 되었으며 Figure 2 에서 보는 바와 같이 4 단계로 구성되어 있다. 먼저 완전히 충전된 양극과 음극이 해수에 담가져 방전되며 Na^+ 이온과 Cl^- 이온이 전극에 삽입된다. 두 번째 단계로 전극이 충분히 방전되면 방전 용액은 담수화 되어 사용되고 전극은 다시 해수 농도의 전해질에 들어간다. 이후 전극이 충전되며 전극에 삽입되어 있던 양이온과 음이온을 충전 용액에 풀어주며 세 번째 단계가 완료된다. 이 단계가 끝나면 전극은 다시 탈염을 위해 재사용될 준비가 된 것이며 전해질을 탈염하고자 하는 방전 용액으로 갈아주며 마지막 단계가 끝난다.

본 실험에서는 충전과 방전 시 $\pm 500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 가 적용되었고 전체 염의 25% 제거와 50% 제거를 목표로 흘려주는 전하량이 결정되었다. Table 1 에서 나타난 바와 같이 해수에 가장 많이 존재하는 Na^+ 이온이 다른 이온에 비해 많이 제거되었다. 하지만 결과물의 농도를 계산해 보면 25%와 50%의 염 제거 목표를 달성하지는 못하였고 이는 전하 효율이 25%의 염 제거 목표일 때 47%, 50%의 염 제거 목표일 때 57%의 낮은 전하 효율로 이어졌다.

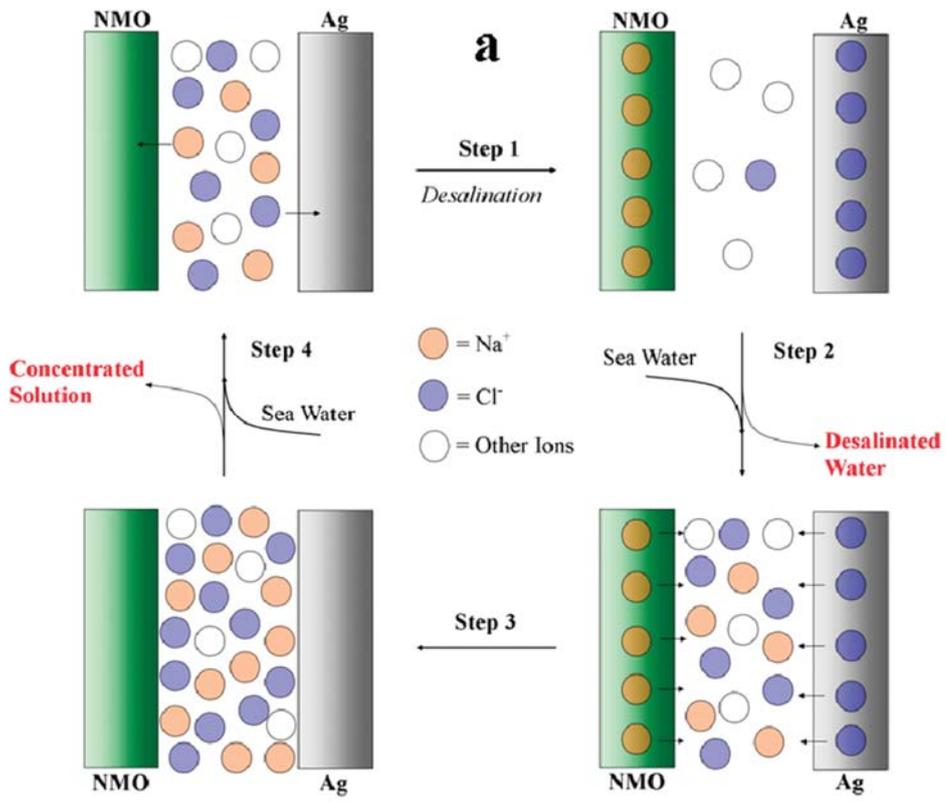


Figure 2. Schematic of operation of desalination battery system

(Pasta *et al.*, 2012)

ion	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
sea water (mg/L)	11250	450	1400	450	18500	2750
25% removal (mg/L)	9840	430	1130	280	14470	2750
$\eta_{C,25}$	47%	<1%	9%	3%	87%	control
50% removal (mg/L)	7860	390	860	180	11430	2750
$\eta_{C,50}$	57%	<1%	9%	3%	76%	control

Table 1. ICP–MS analysis of cations and anion in the discharging solution and representation of coulombic efficiency (Pasta *et al.*, 2012)

2.4 Na_{0.44}MnO₂ 전극의 구조 및 특성

Na_{0.44}MnO₂ 전극 물질은 1971 년 Parant et al.에 의해 보고되었다. 처음 활물질을 제조할 때 Na 의 비율을 0.2 ~ 1.0 까지 다양하게 만들어 그 구조를 파악하였다. 이 때 Na 의 함유량이 많을수록 더 많은 양의 Na⁺ 이온을 탈·삽입할 수 있다는 장점이 있으며 평면 구조를 갖게 된다.

Na_{0.6}MnO₂ 역시 평면 구조를 갖는데 이를 양극으로 사용했을 때 Jahn-teller distortion 이 일어난다고 보고된 바 있으며 불과 8 사이클 이내에 전극의 용량이 50% 이상 감소하였고 결정 구조가 무너져 amorphous 상태가 된다고 알려졌다 (Caballero et al., 2002). 따라서 Na 함량이 높을수록 결정 구조의 안정성이 떨어지고 순환성이 좋지 않기 때문에 orthorhombic crystal structure (사방정계(斜方晶系) 결정 구조)의 Na_{0.44}MnO₂를 사용한 Na 배터리 연구가 이루어졌다.

Na⁺ 이온의 탈삽입을 기반으로 작동되는 Na_{0.44}MnO₂ 전극의 고상 반응 제법과 그 구조 및 특성에 관한 연구는 이 전극이 갖는 결정 구조가 일정하며 Na⁺ 이온의 결합에 적합한 크기를 갖는다는 점에서 연구 가치가 있다 (Sauvage et al., 2007). 이 연구에서는 고상 반응의 조건을 최적화해 기존의 고상 반응을 통해 얻었던 Na_{0.44}MnO₂ 파우더의 Mn₂O₃ 불순물을 배제하였고, 그 결과 HCl을 이용한 산처리의 필요성을 없앴다.

Na_{0.44}MnO₂ 전극의 구조는 orthorhombic crystal structure (사방정계(斜方晶系) 결정 구조)라고 밝혀져 있다. Figure 3 에서 보이는

바와 같이 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 전극의 결정 구조에는 세 개의 Na^+ 이온 반응 사이트가 있다. S 자 모양의 구조에는 Na_1 과 Na_2 사이트가 있고 비교적 작은 구조에 Na_3 사이트가 있다. 전극이 반응할 때 Na^+ 이온의 이동은 c 축을 따라 움직인다고 알려져 있다. 한편, Figure 4 의 PITT (Potentiostatic Intermittent Titration Technique)을 통해 전극의 Na^+ 이온 탈·삽입에 관한 특성을 알 수 있다. 파란 점선을 따라 변화하는 Na_xMnO_2 의 Na 비율을 보면 맨 처음 0.44 에서 시작해 Na 전극 기준 3.8 V 까지 산화되었다가 다시 환원 될 때 같은 전압에서도 Na 의 비율이 다르다는 것을 알 수 있다. 같은 전압에서 Na 의 비율이 더 높다는 것은 산화될 때 Na 이온이 전극의 반응 사이트에서 덜 빠져나왔음을 의미한다. 이와 관련해 전극에 존재하는 3 개의 반응 사이트들 중 Na_1 과 Na_2 사이트는 가역적으로 Na 이온과 반응하지만 Na_3 사이트는 비가역적으로 반응하여 Na 비율은 실제로 $0.22 < x < 0.66$ 사이에서 반응할 수 있다고 설명한다. 따라서 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 전극을 만들었을 때 사실상 0.44 에 해당하는 Na 비율 중 0.22 만큼만 사용할 수 있다.

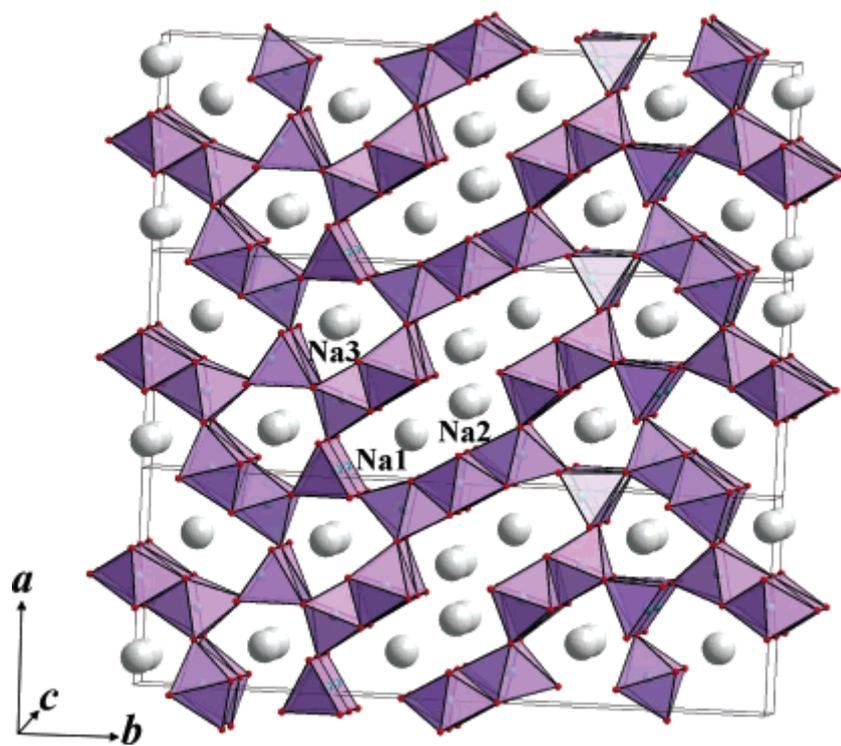


Figure 3. Orthorhombic Structure of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ (Savage *et al*, 2007)

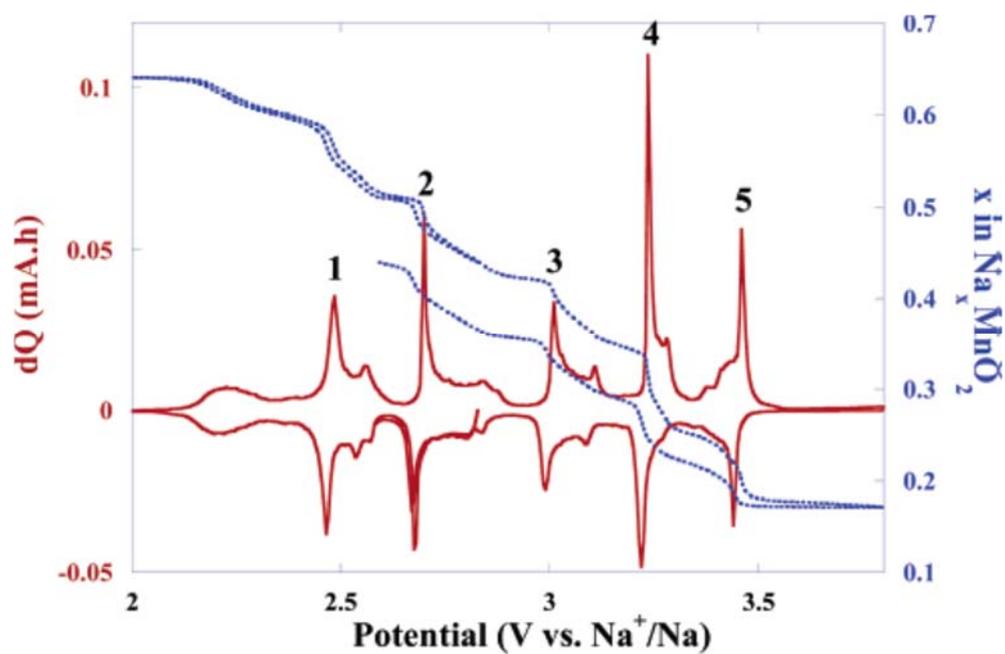


Figure 4. PITT curve of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ (blue dotted line) and corresponding capacity curve (red solid line) (Sauvage *et al*, 2007)

제 3장 연구 방법

3.1 전극 제조

3.1.1 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ Powder

$\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ (NMO) 전극 물질은 고체상반응 (solid-state reaction)을 통해 합성되었다. (Lee et al., 2014) Na_2CO_3 (Aldrich)와 Mn_2O_3 (Aldrich)를 Na/Mn 몰 비율 0.484:1로 섞어준 후 볼 분쇄기(ball miller)로 분쇄해 고체상반응 전구체를 준비한다. 전구체를 Electric Furnace (MF-12GH, JEIO Tech)에 넣고 대기 조건 500 °C에서 5시간 가열한다. 가열된 전구체는 재차 볼 분쇄기로 분쇄해 대기 조건 900 °C 에서 12시간 가열한다. 두 번의 가열을 거친 후 완성된 NMO는 이 후 증류수에 풀어져 진공 여과기를 통해 걸러지고 60 °C에서 12시간 건조된다.

3.1.2 Na_{0.44}MnO₂ Electrode

NMO 전극은 롤러 압착 방식을 사용해 제작하였다. Na_{0.44}MnO₂ 활물질을 carbon black (Timcal)과 바인더 (polytetrafluoroethylene, PTFE) (Sigma Aldrich)와 함께 86:7:7의 질량비로 섞었다. 여기에 에탄올 (Aldrich) 약 1 ml를 첨가해 만든 반죽을 롤러 압착기에 넣어 60 ° C에서 300 μm 두께로 전극을 제조한다. 이 후 전극을 진공 오븐에 넣어 약 80 ° C에서 12 시간 건조시켜 에탄올과 물을 증발시킨다. 전기 화학 실험에 사용하기 위해 진공 오븐에서 건조된 전극을 3.5 cm x 2.5 cm 크기의 0.25 μm 두께의 티타늄판 위에 탄소접착제를 이용하여 부착하였다.

제조된 Na_{0.44}MnO₂ 전극은 이미 Na⁺ 이온을 포함하고 있는 상태이므로 그대로 두어 AgCl로 충전된 은 전극과 함께 충전 상태를 맞춰준다. 본 실험의 목적은 고농도 KCl 용액에서 방전 과정을 통해 Na⁺ 이온을 선택적으로 제거하는 것이기 때문에 먼저 양극을 충전하여 Na⁺ 이온이 전극에서 빠진 상태로 만들어 방전 용액 (고농도 공업용 KCl 용액)에서 방전 과정을 통해 Na⁺ 제거를 하게 된다.

Scanning electron microscopy (SEM, FESEM, JEOL)와 X-ray diffraction (XRD, D8 Discover)을 사용하여 제조된 전극의 특징을 알아 보았다.

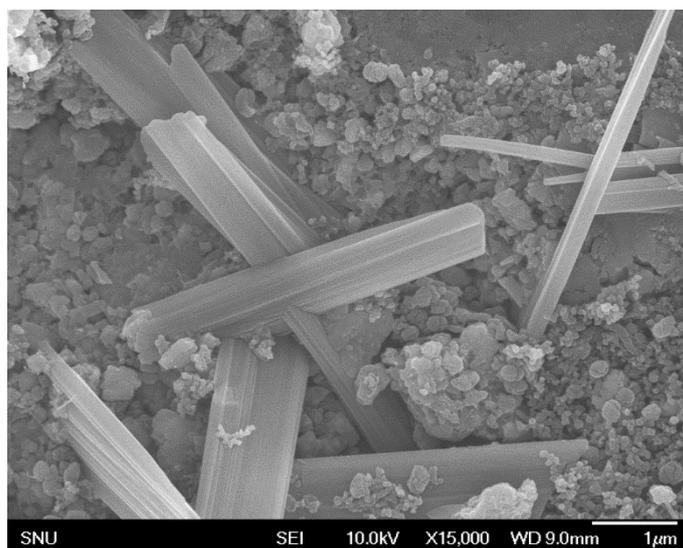


Figure 5. Scanning electron microscopy (SEM) image of Na_{0.44}MnO₂ electrode

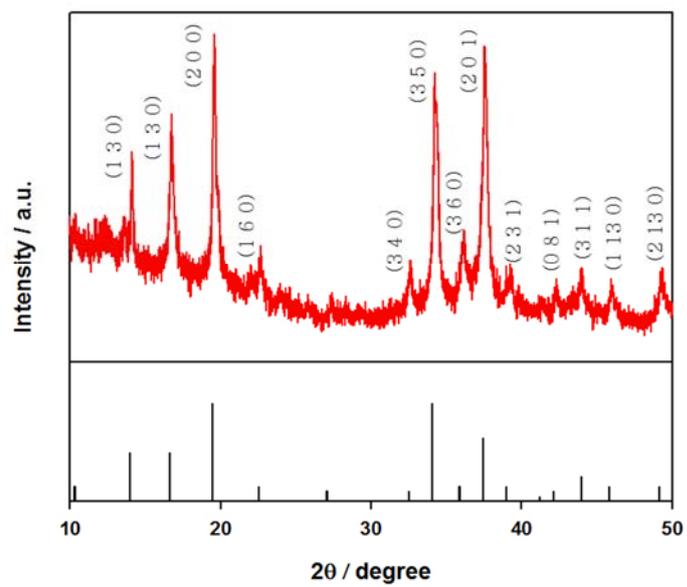


Figure 6. X-ray diffraction (XRD) pattern of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ electrode

3.1.3 Silver Electrode

선택적 Na^+ 제거를 위한 탈염 배터리 시스템에서 NMO 전극의 상대 전극으로 은 전극을 사용하였다. 마찬가지로 전극 활물질 Ag microparticle (5–8 μm , Aldrich), carbon black (Timcal) 그리고 바인더 (PTFE)를 8:1:1 질량비로 섞어 에탄올을 첨가해 반죽한다. 그 후 롤러 압착기를 이용하여 약 200 μm 두께로 제조해 티타늄 판 위에 3.5 cm x 2.5 cm 크기로 잘라 탄소접착제로 부착하였다.

은 전극은 NMO 전극과는 달리 Ag microparticle로 만들었을 때 Cl^- 이온을 포함하고 있지 않다. 따라서 NMO 전극과 같은 충전 상태를 맞춰 주기 위해서 3-전극 시스템에서 은 전극만을 따로 충전해 AgCl로 만들어 줄 필요가 있다. 은 전극 충전 시 NMO 작동 전극의 상대전극으로 SUS를 사용하였고 기준 전극으로는 Ag/AgCl (KCl sat'd)을 사용하였다. 3-전극 시스템을 0.5 M NaCl 용액에서 10 mA 전류로 0.9 V (vs. Ag/AgCl)까지 충전하였다.

3.2 전기 화학 셀의 구성

3.2.1 탈염 배터리 셀의 구성

탈염 배터리 시스템은 회분식 (batch process) 반응기에서 충방전 과정마다 용액을 바꿔가며 운전되었다. 먼저 충전 시 0.1 M CaCl_2 용액에서 전극을 충전한 뒤 4 M 공업용 KCl 용액에 다시 넣어 방전함으로써 Na^+ 이온이 추출되었다.

충방전 과정에서 용액의 부피는 20 ml였으며 양극으로는 NMO 전극, 음극으로는 은 전극을 사용하였다. 두 전극의 크기는 3.5 cm x 2.5 cm로 동일하고 전극 두께는 NMO 전극이 300 μm , 시스템 전체의 불필요한 무게를 줄이기 위해 은 전극의 두께는 200 μm , 그리고 극간 거리는 1.0 cm이다.

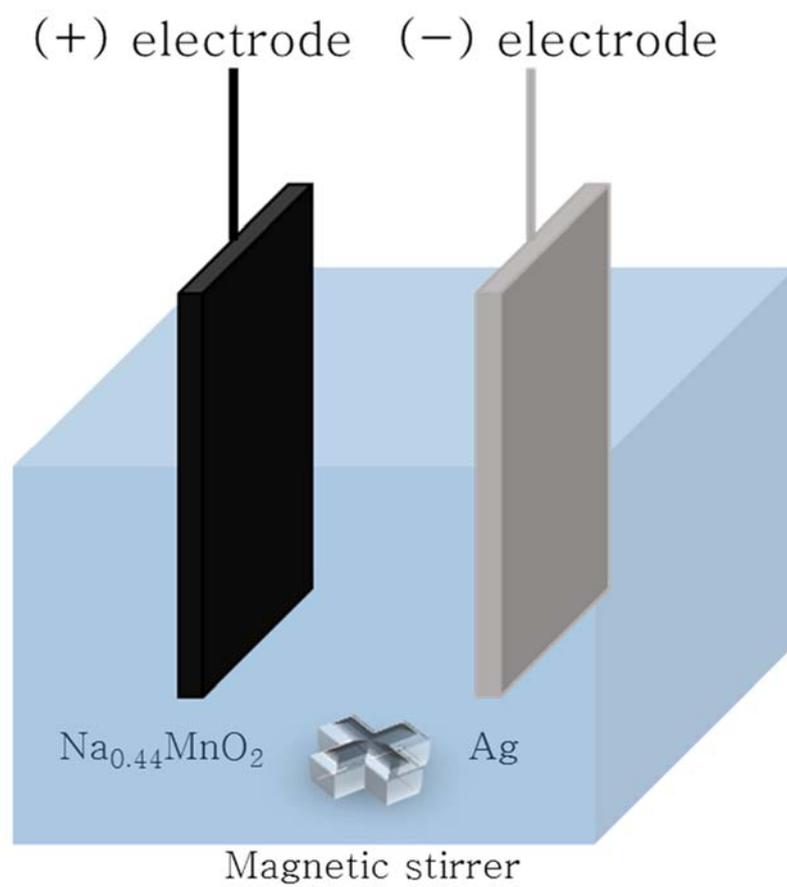


Figure 7. Batch-type electrochemical cell comprised of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ electrode as positive, Ag electrode as negative

3.2.2 순환전압전류 코인셀의 구성

탈염 배터리 시스템의 순환전압전류 실험에는 동전 모양의 코인셀을 사용하였다. 코인셀은 지름 18 mm의 집전체 위에 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 전극, 스페이서, 은 전극을 차례로 쌓아 조립하였다.

순환전압전류 실험의 경우 Na^+ 이온이 아닌 K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 이온으로 실험할 때 원래 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 전극에 있던 Na^+ 이온이 탈·삽입되며 피크를 형성하게 된다. 이 때 빠져나온 Na^+ 이온과 전극의 반응이 일어나면 다른 이온과 전극의 반응이 방해받을 수 있다. 따라서 순환전압전류 실험에서는 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 전극을 먼저 충전해 Na^+ 이온이 빠져있는 상태로 시작하였다.

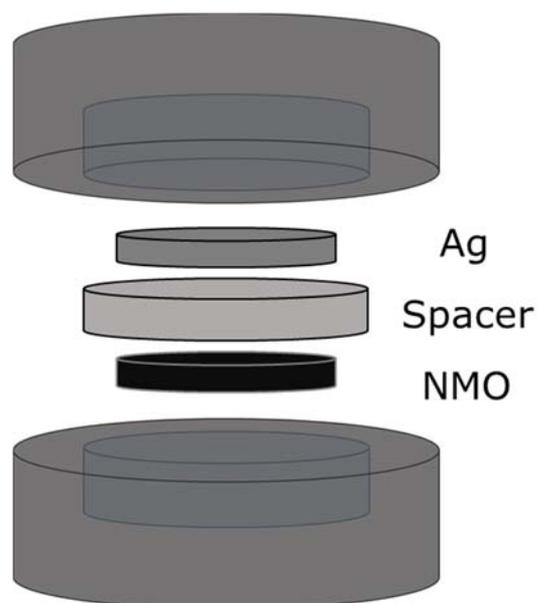


Figure 8. Coin cell configuration for cyclic voltammetry, spacer: mdi
filter paper

3.3 실험 방법

3.3.1 다양한 양이온 환경에서 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 전극의 선택성 실험

NMO 전극의 Na^+ 이온에 대한 선택성을 조사하기 위해 여러 가지 양이온이 있는 전해질에서 탈염 배터리 시스템을 운전하였다. 먼저 회분식 반응기에 NaCl , KCl , CaCl_2 , MgCl_2 가 각각 30 mM씩 녹아 있는 용액 20 ml를 채운 후 충·방전 과정을 거치게 된다. 0.1 M LiCl 용액에서 전극이 충전되어 다이온 전해질에서 방전되어 이온 크로마토그래피를 통해 각 양이온의 농도를 분석하였다. 충·방전 시 전류는 ± 4.375 mA (0.5 mA/cm²)였으며 배터리 사이클러 (WBCS3000, Wona tech), 그리고 이온 크로마토그래피 (DX-120, DIONEX)를 사용하였다.

직접적인 탈염 배터리 시스템 조립 후 운전 외에 순환전압전류법으로도 NMO 전극의 선택성을 알아보았다. 코인셀에 양극과 음극, 그리고 스페이서를 조립해 1 M NaCl , KCl , CaCl_2 , MgCl_2 전해질과 $-0.6 \sim 1.0$ V (vs. Ag/AgCl) 범위에서 주사 속도 1 mV/s로 실험하였다. 각각 이온에 대한 NMO 전극의 반응을 조사하기 위해 한 가지 이온만 있는 전해질을 사용하였고 일정전위/전류기 (PARSTAT 2273, Princeton Applied Research)를 사용하였다.

3.3.2 공업용 KCl 용액에서 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 전극의 선택성 실험

탈염 배터리 시스템과 NMO 전극의 선택성을 실제 공정에 적용해 보기 위해 KOH 제조에 필요한 공업용 KCl을 사용하였다. 이는 KCl의 전기 분해 전에 Na^+ 불순물을 제거하기 위함이며 공업용 KCl 파우더(low grade)를 UNID사로부터 제공받아 300 g/L 농도의 용액을 제조해 실험하였다.

Figure 9는 탈염 배터리 시스템을 이용한 Na^+ 이온 제거 과정을 도식적으로 표현한 것이다. 먼저 방전 상태의 (Na^+ 이온이 NMO 전극에, Cl^- 이온이 은 전극에 결합한 상태) 전극을 0.1 M CaCl_2 용액에서 충전한다. 충전이 완료되어 Na^+ , Cl^- 이온이 충전 용액에 탈리되면 전극을 충전 용액에서 꺼내 증류수로 씻어 물기를 건조한다. 전극은 다시 방전 용액에서 (300 g/L KCl) 방전 과정을 거치며 KCl 용액 속 미량의 Na^+ 이온을 제거한다. 방전 후에는 0.1 ml 샘플을 취해 K^+ 와 Na^+ 이온의 농도를 분석하였다.

충전 전류는 5.25 mA (0.6 mA/cm^2) 였으며 방전 전류는 1.75 mA (0.2 mA/cm^2), 5.25 mA (0.6 mA/cm^2)였다. 탈염 배터리 시스템 운전을 위해 배터리 사이클러 (WBCS3000, Wona tech)가 사용되었고 이온 크로마토그래피 (DX-120, DIONEX)를 통해 양이온 농도를 측정하였다.

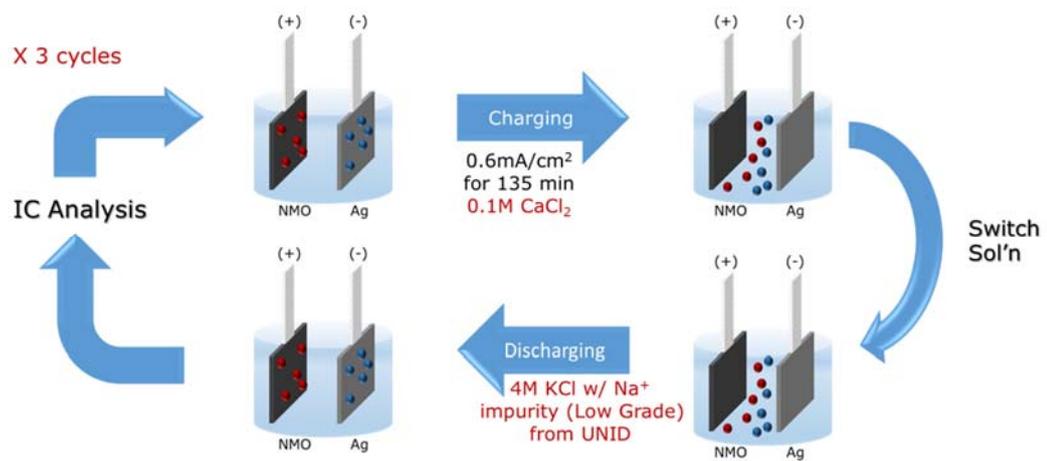


Figure 9. Schematic of selective removal of Na^+ ion from industrial low-grade KCl solution (300 g/L)

3.3.3 정전류 사이클 실험

탈염 배터리 시스템의 순환성을 (cyclability) 조사하기 위해 정전류 사이클 실험을 진행하였다. 순환전압전류 실험과 마찬가지로 코인셀에 전극과 스페이서를 조립한 후 77.875 mA (8.9 mA/cm^2)의 빠른 속도에서 100회 충·방전을 진행하였다. 이 때 전압 범위는 0 ~ 1.0 V였으며 배터리 사이클러를 (WSBC3000, Wona tech) 통해 시스템의 지속적인 충·방전을 실행하였다.

제 4장 연구 결과 및 고찰

4.1 Na_{0.44}MnO₂ 전극의 Na⁺에 대한 선택성

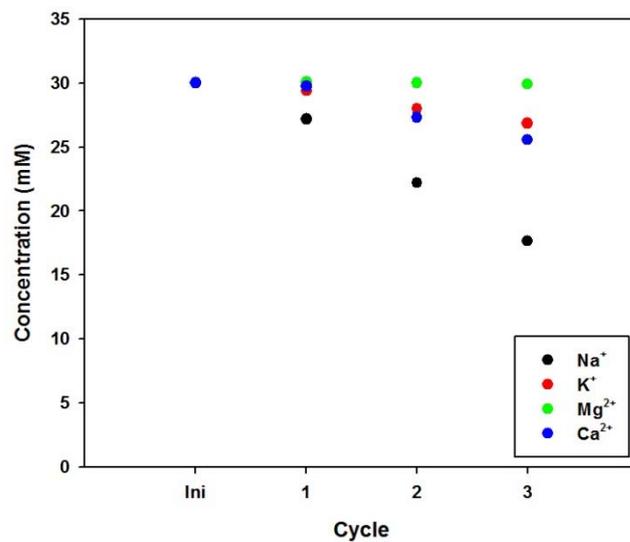
4.1.1 다양한 이온 환경에서의 Na⁺ 농도 변화

Figure 9 (a)와 (b)는 Na_{0.44}MnO₂ 전극을 각각 Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ 이온이 30 mM 들어 있는 용액에서 방전시켜 전극의 Na⁺ 사이트에 양이온을 삽입시킬 때의 각 양이온 농도와 방전 후 충전시킬 때 0.1 M LiCl 충전 용액에서의 각 양이온 농도를 나타낸 그래프이다. 이러한 충·방전 과정에 이온 양이온 농도 측정은 3회 반복 되었다.

Figure 10 (a)에서 볼 수 있듯이 방전 과정에서는 Na_{0.44}MnO₂ 전극에 Na⁺ 이온이 삽입되며 그 농도가 꾸준히 줄어들었다. 반면 K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ 이온의 농도 변화는 상대적으로 작았다. 따라서 Na⁺ 이외의 이온이 존재할 때도 Na_{0.44}MnO₂ 전극은 Na⁺ 이온에 대한 선택성을 가지며 방전 과정에서의 선택성은 탈염 배터리 시스템의 적용에 있어서 중요한 의미를 갖는다. 본 시스템의 적용 목적은 KOH 생산을 위한 KCl 용액의 전기 분해 전에 KCl 용액에서 Na⁺ 불순물을 최대한 많이 제거하여 최종 생산물의 순도를 높이기 위함이다. 탈염 배터리 시스템의 방전 과정 이후에 남은 KCl 용액을 전기 분해하게 되는데 이 때 Na⁺ 이온만을 선택적으로 분리해야 하기 때문에 방전 과정에서의 선택성은 이 시스템의 적용 목적과 직결된다.

한편 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 전극이 방전 시 어떤 이온을 많이 삽입시켰는지에 따라 충전 시 충전 용액에 풀어지는 양이온 농도와 조성이 달라진다. Figure 10 (b)에서 충전 횟수가 늘어날수록 Na^+ 이온의 농도가 꾸준히 증가하는 반면 나머지 양이온 농도는 초기값과의 차이가 크지 않다. 따라서 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 전극이 Na^+ 이온을 선택적으로 탈·삽입하며 충전 과정을 통해 전극의 반응 사이트를 비워 재사용할 수 있음을 확인하였다.

(a)



(b)

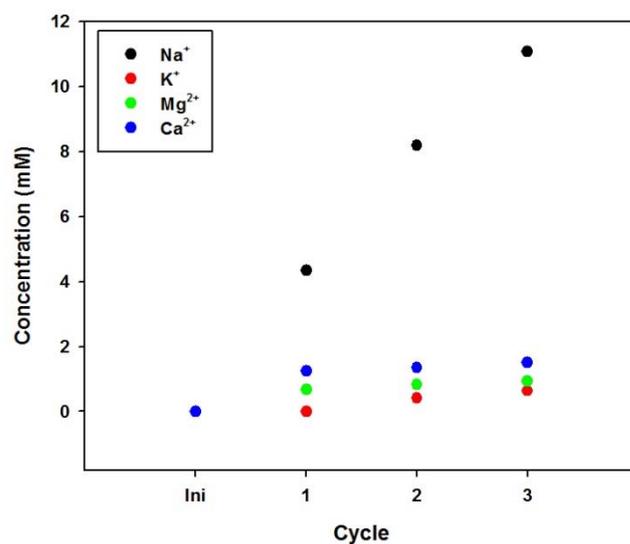


Figure 10. (a) Selective Na⁺ capturing in 30mM NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂ followed by (b) selective Na⁺ releasing in 0.1 M LiCl solution

4.1.2 다양한 이온 환경에서 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 전극의 순환전압전류 곡선

$\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 전극과 Na^+ 이온 외에 다른 양이온의 반응을 알아 보기 위해 각각의 양이온 전해질에서 순환전압전류 곡선을 관찰하였다. Figure 11 (a)와 (b)에 은 기준 전극 대비 0 ~ 1.0 V, -0.6 ~ 1.0 V 사이에서 전극과 각 양이온의 순환전압전류 곡선을 나타내었다.

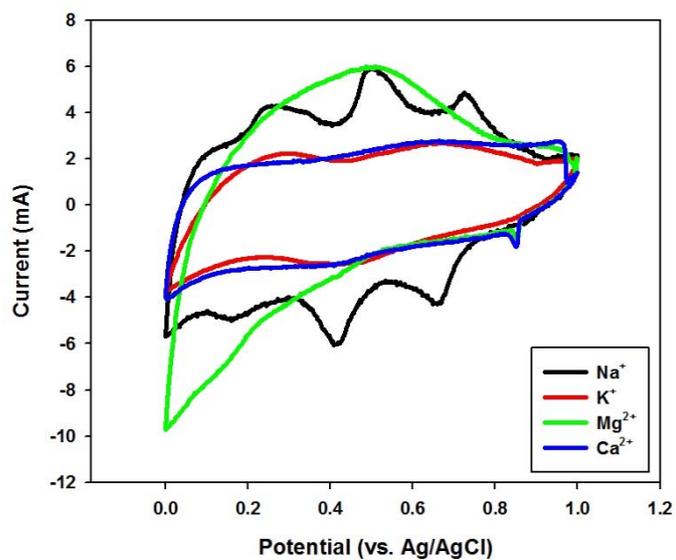
Na^+ 이온의 경우 전압 구간에서 3개의 환원 피크를 보이며 이는 각각 0.16, 0.41, 0.67 V vs. Ag/AgCl에서 나타났다. 수용액에서 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 전극의 순환전압전류 곡선은 여러 차례 보고된 바 있다 (Whitacre *et al.*, 2010; D.J. Kim *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2013). 각 문헌에서 사용된 기준 전극은 다르지만 공통적으로 0 ~ 1.0 V (vs. Ag/AgCl) 구간에서 3개의 Na^+ 피크를 보인다. 따라서 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 전극에 Na^+ 이온이 활발하게 탈·삽입 되었음을 확인하였다.

반면 K^+ 이온과 Ca^{2+} 이온의 경우 다른 양상이 관찰되었다. 두 이온의 순환전압전류 곡선은 Na^+ 이온 환경에서처럼 전기화학 반응에 의한 산화·환원 피크보다는 슈퍼커패시터의 곡선에 가깝게 나타났다. $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 전극에 K^+ 이온과 Ca^{2+} 이온이 탈·삽입된다는 증거는 없지만 흐르는 전류와 순환전압전류 곡선의 형태로 보아 두 이온이 전극에 전기 이중층을 형성한다고 생각해 볼 수 있다.

Mg^{2+} 이온은 Na^+ 이온에 비해 상대적으로 낮은 전압에서 전류가 증가하는 현상을 보인다. 산화 피크는 약 0.7 V (vs. Ag/AgCl)에서

생기지만 환원 피크는 보이지 않는다. 하지만 Mg^{2+} 이온의 환원 피크는 전압 범위를 늘려 $-0.6 \sim 1.0$ V (vs. Ag/AgCl)에서 순환전압전류법을 했을 때 나타났다. 약 -0.15 V (vs. Ag/AgCl)에서 환원 피크가 생겨 각각 한 개씩의 산화·환원 피크를 통해 Mg^{2+} 이온이 특정 전압에서는 $Na_{0.44}MnO_2$ 전극에 탈·삽입 될 수 있음을 확인하였다. 따라서 전극의 선택성을 살리려면 낮은 전압을 피해 사용해야 한다.

(a)



(b)

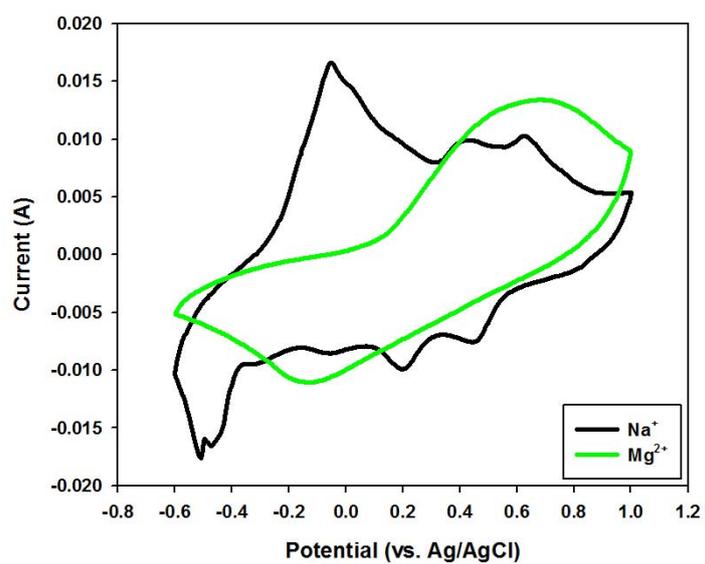


Figure 11. (a) Cyclic voltammogram of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ electrode in 1M NaCl , KCl , MgCl_2 , CaCl_2 over 0 ~ 1.0 V (vs. Ag/AgCl) (b) -0.6 ~ 1.0 V (vs. Ag/AgCl)

4.2 공업용 KCl 용액에서의 선택적 Na⁺ 추출

4.2.1 공업용 KCl 용액에서의 Na⁺ 농도 변화

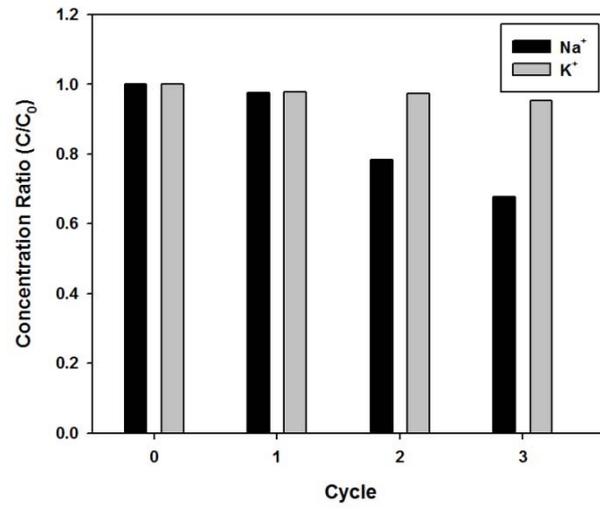
앞서 살펴본 Na_{0.44}MnO₂ 전극의 Na⁺ 이온에 대한 선택성을 토대로 이를 전기 분해용 KCl 용액에 적용하였다. KOH 제조를 위한 KCl 용액의 전기 분해는 공업용 KCl을 300 g/L 농도로 사용한다. 약 4 M의 KCl 용액에 NaCl 환산 1,000 ~ 2,000 mg/L의 불순물이 들어있다. 이 용액을 전기 분해 후 농축하기 전에 전처리로 Na⁺ 이온을 최대한 제거해 순도 제어에 기여할 수 있다.

Figure 12 은 탈염 배터리 시스템을 공업용 KCl 용액에 적용해 보았을 때의 K⁺ 이온과 Na⁺ 이온의 변화를 나타낸 것이다. 두 양이온의 농도 차이가 많이 나기 때문에 초기 농도 대비 방전 과정 후의 농도를 비율로 표현하였다. 방전 과정 시 전류 밀도는 각각 0.6, 0.2 mA/cm² 였다.

두 전류 밀도 모두 방전 과정 횟수가 늘어날수록 K⁺ 이온의 농도 비율은 유지되는 반면 Na⁺ 이온의 농도 비율은 꾸준히 줄어들어 Na⁺ 이온의 선택적인 제거가 일어났다. Na⁺ 이온의 농도 감소는 전류 밀도가 더 낮은 0.2 mA/cm² 일 때 더 컸다. Figure 13 에서 각 전류 밀도에 따라서 Na⁺ 이온의 농도 비율 변화를 비교하였다. 0.6 mA/cm² 에서는 36% 정도의 Na⁺를 제거했지만 0.2 mA/cm² 에서는 약 60%의 Na⁺를 제거하였다.

Table 2 는 방전 과정 전과 후의 K^+ 이온과 Na^+ 이온의 농도를 나타낸 것이다. 공업용 KCl 과우더를 300 g/L 용액으로 만들었을 때 K^+ 이온의 농도는 약 4 M 이었으며 Na^+ 이온의 농도는 NaCl 환산 1,000 ~ 2,000 mg/L (17.1 ~ 34.2 mM) 정도였다. K^+ 이온의 농도가 일부 감소하는 것으로 보이거나 이는 앞서 순환전압전류 곡선에서 살펴본 바와 같이 전극과 전기 이중층을 형성하며 감소하는 농도일 것으로 예상된다.

(a)



(b)

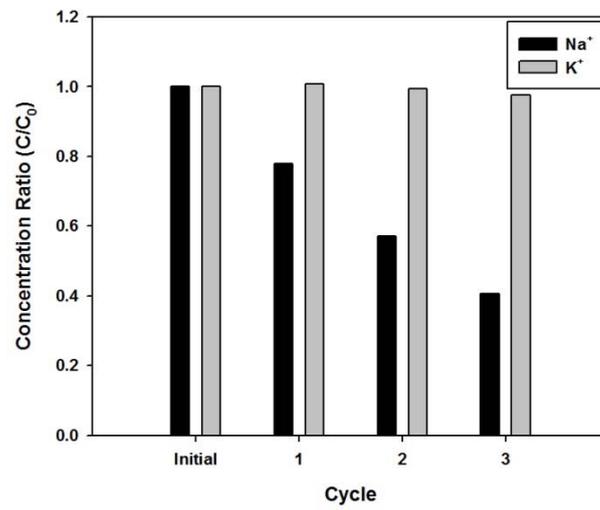


Figure 12. Concentration ratio of K⁺ and Na⁺ for 3 cycles under (a) 0.6 mA/cm² and (b) 0.2 mA/cm²

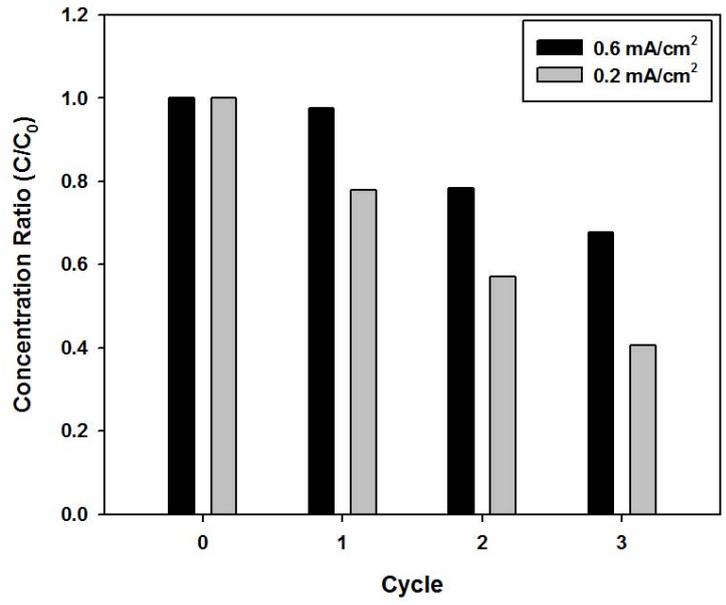


Figure 13. Concentration ratio of Na⁺ for 3 cycles under 0.6 and 0.2 mA/cm² operations

	Na ⁺ (mM)	K ⁺ (mM)
Initial	21.78	4118.3
1 st	21.24	4099.3
2 nd	17.07	4073.9
3 rd	14.74	3994.6

	Na ⁺ (mM)	K ⁺ (mM)
Initial	18.59	4174.5
1 st	14.50	4204.7
2 nd	10.62	4152.8
3 rd	7.56	4074.5

Table 2. Concentration of Na⁺ and K⁺ at initial stage and after discharging step of each cycle

4.2.2 선택적 Na⁺ 추출의 충·방전 전압 프로파일

Figure 14 는 각 충·방전 사이클 별 전압 프로파일을 나타낸 것이다. 본 시스템은 배터리 시스템을 응용한 것으로 충전 과정에서 에너지를 소비하고 방전 과정에서 에너지를 생산한다. 전류 밀도가 0.2 mA/cm² 일 때 충·방전 과정 1 회당 약 20%의 Na⁺ 이온을 선택적으로 제거하였으며 1 회당 에너지 소모량은 161.7 Wh/ton 이었다. 전류 밀도가 0.6 mA/cm² 일 때는 Na⁺ 이온 제거 성능은 회당 약 13% 정도로 떨어졌으나 에너지 소모량은 161.9 Wh/ton 으로 0.2 mA/cm² 에서의 에너지 소모량과 큰 차이가 없었다. 한편, 현재 쓰이는 KOH 용액의 불순물 제거를 위한 결정화법에서 소모되는 에너지 소모량과 전기 화학적 Na⁺ 제거의 에너지 소비량은 비교된 바 없으므로 실제 KOH 제조 공정에 적용하기에 앞서 두 기술의 에너지 소모량을 검토할 필요가 있다..

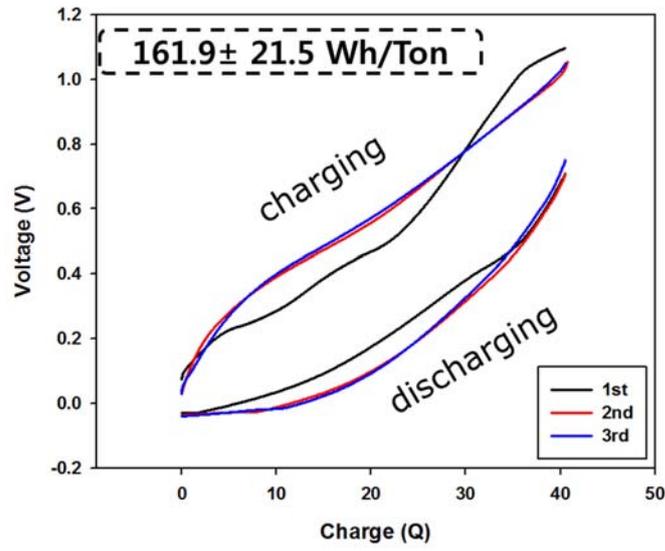
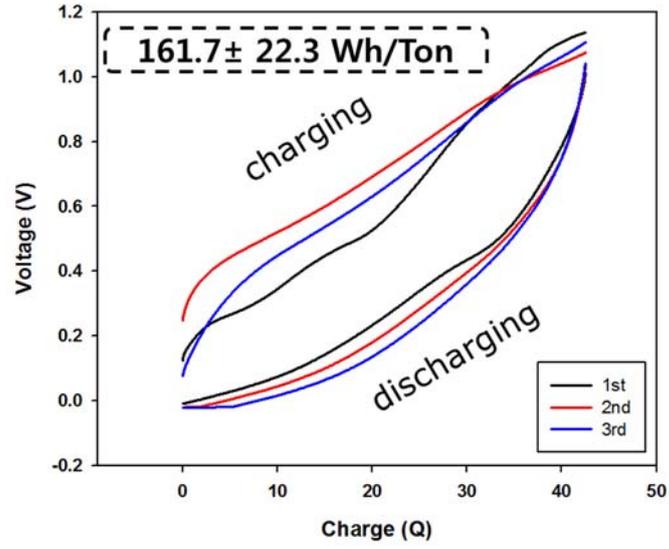


Figure 14. The battery cell voltage (V) vs. charge (Q) of each charging/discharging steps in each cycle at current density of (a) 0.2 mA/cm^2 and (b) 0.6 mA/cm^2

4.3 정전류 사이클 실험 결과

탈염 배터리 시스템을 공업용 KCl 용액에 적용해 선택적으로 Na^+ 이온을 제거할 때 시스템의 순환성 (cyclability)을 확인하기 위해 공업용 4 M KCl 용액에서 충·방전을 반복하며 용량을 확인하였다. 선택적 Na^+ 이온 제거 실험에 사용되었던 두 전류 밀도 중 Na^+ 이온 제거량이 더 많았던 0.2 mA/cm^2 을 기준으로 20 회 충·방전을 거쳤다. 그 결과 전극의 용량은 약 22%가 감소하였고 충전 용량 대비 방전 용량은 약 94% 정도로 떨어졌다. 따라서 다른 전기 화학 시스템처럼 본 시스템도 물질의 재사용이 가능하다는 장점이 있으며 적용 목적과 목표하는 제거 효율에 따라 적절한 횟수를 결정해야 한다.

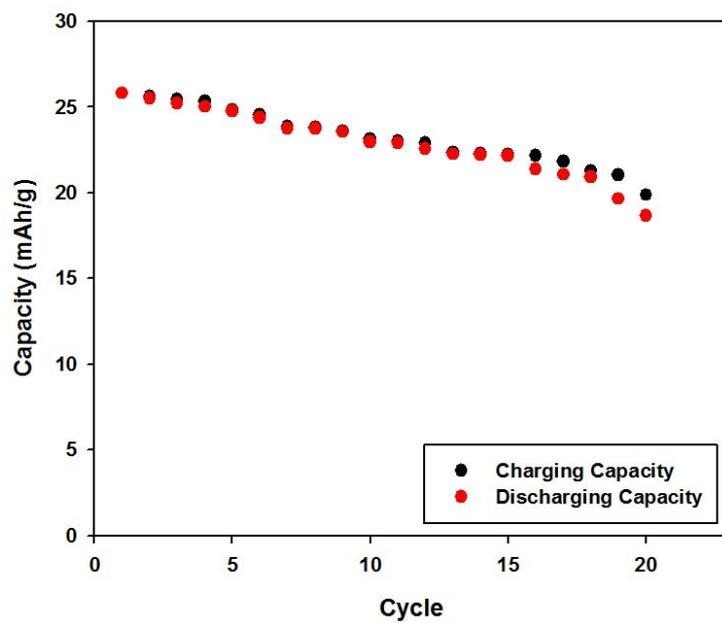


Figure 15. Charging and discharging capacity of desalination battery system for 20 cycles in 4 M industrial KCl solution

4.4 선택적 Na⁺ 추출을 위한 탈염 배터리 시스템의 문제점 및 고찰

본 연구에서는 탈염 배터리 시스템의 Na_{0.44}MnO₂ 전극을 이용해 여러 가지 양이온 환경에서 Na⁺ 이온에 대한 선택성을 직·간접적으로 확인하고 이를 고농도의 공업용 KCl 용액에 적용하여 선택적으로 Na⁺ 이온을 추출하였다. 또한 이 때의 에너지 소비량을 제시하고 정전류 충·방전 실험을 통해 본 시스템의 용량 감소와 여러 회 재사용할 수 있음을 확인하였다. 그러나 탈염 배터리 시스템이 실제 공정에 적용되기 위해서는 아직 개선되어야 할 문제점이 남아 있다.

먼저 이 시스템은 전하 효율이 낮다는 단점이 있다. Figure 12의 전류 밀도 0.2 mA/cm²에서 Na⁺ 이온 농도 감소를 살펴 보면 방전 과정 1 회당 약 20%씩 감소하였다. 하지만 실제로 방전 과정 시 KCl 용액 내의 Na⁺ 이온을 모두 전극에 삽입시킬 양의 전하를 주입하였다.

$$\frac{\text{mol of Na}^+ (\text{mmol}) \times 96,485 \left(\frac{\text{C}}{\text{mol}}\right)}{\text{current (mA)}} = 22053.7 \text{ sec} = 367 \text{ min}$$

이 때 Na⁺ 이온의 몰수는 20 ml 전해질 기준 약 0.4 mmol이며 0.2 mA/cm²에 해당하는 전류는 1.75 mA 였다. 방전 과정 1 회에 Na⁺ 이온이 모두 제거되어야 하지만 실제로는 20% 정도의 효율을 보였다. 공업용 KCl 용액처럼 Na⁺ 이온이 소수로 존재하는 환경이 아니더라도 전하 효율은 높지 않은 것으로 나타났다. Table 1에서 볼 수 있듯이 해수 농도의 양이온 조성에서 Na⁺ 이온의 양이 다른 양이온에 비해

훨씬 많음에도 불구하고 전하 효율이 57% 미만에 머물렀다. 따라서 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 전극 자체의 수용액에서의 전하 효율에 대한 고찰과 개선이 필요하다.

본 연구에서 사용된 탈염 배터리 시스템은 Figure 8 에서처럼 모두 배치 프로세스로 진행되었다. 그러나 이러한 방식은 충·방전 과정을 전환할 때마다 전극을 용액에서 꺼내 옮겨주어야 하는 번거로움이 있기 때문에 실제 공정에 적용하기에는 어려움이 있다. 따라서 전기 화학 탈염 기술인 CDI 나 hybrid CDI 처럼 연속식 공정을 개발할 필요가 있다. Figure 16 은 탈염 배터리 시스템을 KCl 의 전기 분해 공정에 적용할 때의 연속식 공정을 도식적으로 나타낸 것이다. 코인셀의 구성은 Figure 8 에서와 같다. 방전 과정에서는 좌측 KCl 용액의 펌프가 작동하며 Na^+ 를 추출하고 충전 과정 시 우측의 펌프가 작동하며 충전 용액에 Na^+ 이온을 풀어준다. 이러한 연속식 공정의 가능성을 평가하고 공정 파라미터를 최적화하여 배치 프로세스의 단점을 보완할 수 있다.

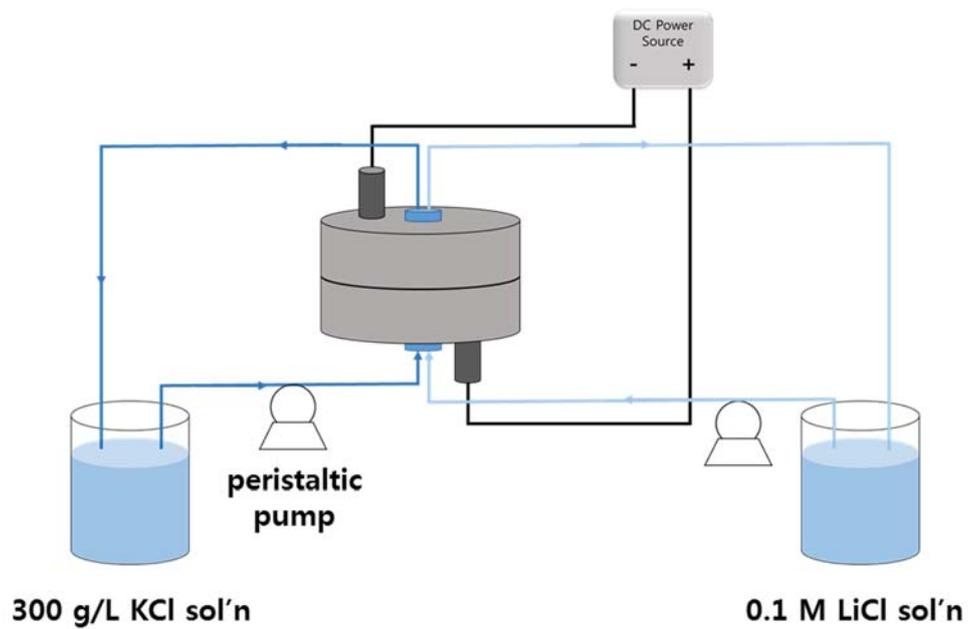


Figure 16. Schematic of continuous process of desalination battery for selective extraction of Na^+ from industrial KCl solution

제 5 장 결론

본 연구에서는 배터리 전극 물질로 연구 되고 있는 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 를 전극 활물질로 이용해 이 물질의 Na^+ 이온에 대한 선택성을 확인하였다. 또한 KOH의 다양한 용도 및 고순도화 요구에 맞추기 위해 전기 분해용 KCl 용액에 본 연구를 적용해 선택적으로 Na^+ 불순물을 제거하고자 하였다.

먼저 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 전극의 선택성을 확인하기 위해 여러 가지 양이온 (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})이 공존하는 환경에서 탈염 배터리 시스템을 충·방전하며 양이온의 농도 변화를 관찰하였고 순환전압전류법을 통해 전극과 각 양이온의 반응을 살펴보았다. 이 때 Na^+ 이온만이 탈염 배터리 시스템의 충·방전 과정 모두에서 타 이온들에 비해 큰 농도 변화를 보였으며 순환전압전류 곡선에서 역시 Na^+ 이온만이 이 시스템의 운전 전압 범위 내에서 피크를 보였다. 이어서 전기 분해 전 공업용 KCl 용액에서 선택적으로 Na^+ 이온을 추출해내기 위해 본 시스템을 적용하였을 때 역시 많게는 약 60%의 의미있는 이온 제거율을 보였다. 또한 정전류 사이클링으로 탈염 배터리 시스템이 반복적으로 사용될 수 있어 이 시스템이 비단 KCl의 전기 분해 공정이 아니더라도 Na^+ 이온이 불순물로 존재하는 환경에 적용될 수 있는 가능성을 확인하였다.

하지만 본 시스템이 실제 KCl의 전기 분해 공정에 적용되기에는 아직

무리가 있다. 공업용 KCl 수용액에 탈염 배터리 시스템을 적용하였을 때 전하 효율이 약 20% 미만으로 낮게 나타나 아직 시스템의 효율을 높일 수 있는 여지가 많이 남아있다. 정전류 사이클링 실험에서 나타난 전극의 용량 감소도 이 시스템이 극복해야 할 점으로 보인다. 낮은 전하 효율과 본 연구에서 나타난 용량 감소가 함께 작용하면 사실상 실제 공정에 적용하기에 어려움이 따르기 때문이다. 또한 배치 프로세스의 번거로움을 극복해 연속식 공정의 개발도 불가피하다. 본 연구에서 확인할 수 있는 탈염 배터리 시스템의 한계 외에도 현재 사용되는 결정화법과의 에너지 소비량 비교, 상대 전극으로 사용된 은 전극보다 경제적인 전극의 개발 등이 진행되면 보다 실제 공정에 적합한 시스템을 완성할 수 있을 것으로 기대된다.

참고 문헌

Caballero, A., Hernan, L., Morales, J., Sanchez, L., Pena, J.S. and Aranda, M. (2002) Synthesis and characterization of high-temperature hexagonal $P2-Na_{0.6}MnO_2$ and its electrochemical behaviour as cathode in sodium cells. *Journal of Materials Chemistry* 12(4), 1142–1147.

Doeff, M.M., Peng, M.Y., Ma, Y. and De Jonghe, L. (1994) Orthorhombic Na_xMnO_2 as a Cathode Material for Secondary Sodium and Lithium Polymer Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* 141(11), L145–L147.

Kim, D.J., Ponraj, R., Kannan, A.G., Lee, H.-W., Fathi, R., Ruffo, R., Mari, C.M. and Kim, D.K. (2013) Diffusion behavior of sodium ions in $Na_{0.44}MnO_2$ in aqueous and non-aqueous electrolytes. *Journal of Power Sources* 244, 758–763.

Kim, H., Hong, J., Park, K.-Y., Kim, H., Kim, S.-W. and Kang, K. (2014) Aqueous rechargeable Li and Na ion batteries. *Chemical reviews* 114(23), 11788–11827.

Lee, J., Kim, S., Kim, C. and Yoon, J. (2014) Hybrid capacitive deionization to enhance the desalination performance of capacitive techniques. *Energy & Environmental Science* 7(11), 3683–3689.

Lee, J., Yu, S.-H., Kim, C., Sung, Y.-E. and Yoon, J. (2013) Highly selective lithium recovery from brine using a λ -MnO₂-Ag battery. *Physical Chemistry Chemical Physics* 15(20), 7690–7695.

Liu, J., Xu, K., Jow, T. and Amine, K. (2002) Improved Spinel Lithium Manganese Oxide as cathode for High Power Battery for HEV Application. Vol. MA2002-02, page C 2, 135.

Liu, X., Zhang, N., Ni, J. and Gao, L. (2013) Improved electrochemical performance of sol-gel method prepared Na₄Mn₉O₁₈ in aqueous hybrid Na-ion supercapacitor. *Journal of Solid State Electrochemistry* 17(7), 1939–1944.

National Center for Biotechnology Information (2005), PubChem Compound Database; CID=14797, Retrieved May 21, 2016 <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/14797>

Nightingale Jr, E. (1959) Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions. *The Journal of Physical Chemistry* 63(9), 1381–1387.

Panel on Separation Technology for Industrial Reuse and Recycling; Committee on Industrial Technology Assessments; Commission on Engineering and Technical Systems; National Materials Advisory Board; Division on Engineering and Physical Sciences; National Research Council (1998), *Separation Technologies for the Industries*

of the Future, Washington D.C., National Academy of Sciences

Parant, J.-P., Olazcuaga, R., Devalette, M., Fouassier, C. and Hagenmuller, P. (1971) Sur quelques nouvelles phases de formule $\text{Na}_x \text{MnO}_2$ ($x \leq 1$). *Journal of Solid State Chemistry* 3(1), 1–11.

Pasta, M., Wessells, C.D., Cui, Y. and La Mantia, F. (2012) A desalination battery. *Nano letters* 12(2), 839–843.

Robin Wasserman (2013), Uses of Potassium Hydroxide, Retrieved May 21, 2016, from <http://www.livestrong.com/article/122647-uses-potassium-hydroxide/>

Sauvage, F., Laffont, L., Tarascon, J.-M. and Baudrin, E. (2007) Study of the insertion/deinsertion mechanism of sodium into $\text{Na}_0.44\text{MnO}_2$. *Inorganic chemistry* 46(8), 3289–3294.

Virginia Semiconductor, Inc. (2003), Wet-chemical etching and cleaning of silicon, Retrieved May 18, 2016, from www.virginiasemi.com

Whitacre, J., Tevar, A. and Sharma, S. (2010) $\text{Na}_4 \text{Mn}_9 \text{O}_{18}$ as a positive electrode material for an aqueous electrolyte sodium-ion energy storage device. *Electrochemistry Communications* 12(3), 463–466.

김광섭 (2010), 탄산나트륨의 가성화법을 이용한 고수율 및 고순도의 수산화나트륨 용액 제조방법, KR Pat., 10-2008-0084826

김빈 (2013), 팔라듐 촉매 잉크의 합성 및 연성회로 기판 형성에 관한 연구, 석사학위논문, 과학기술연합대학원대학교

오사카베 쓰기요시, 이마요시 세이, 하마모리 미쓰하루 (2008), 고순도 가성칼리의제조 방법, KR Pat., 10-2008-7003709

이정호 (2010), 칼륨 히든챔피언 유니드 “글로벌 소재기업 변신” , Retrieved May 21, 2016, from <http://www.hankyung.com/news/app/newsview.php?aid=2010070722781>

한국비료공업협회(2005), 아시아의 칼륨 비료 현황, 비료회보

Abstract

Potassium hydroxide, mass produced via electrolysis of KCl solution, has been one of the most basic inorganic chemicals widely used in various fields including manufacture of potassium chemicals, medicines, and electronic devices and materials. Especially for medicine and electronics use, impurities in KOH is required to be very low because trace amount of impurities such as Na^+ can effect performance of electronic devices and components. Such demand led to production of 'electronics grade' (EG) KOH which contains less impurities than general KOH, and EG KOH is purified by crystallization. However, crystallization requires Na^+ concentration to be under 200 mg/kg while general KOH contains ≤ 324 mM. Therefore, it is inevitable to reduce the concentration of Na^+ prior to crystallization. In this research, desalination battery, comprised of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ and Ag electrodes, is tested for its selectivity towards Na^+ and employed in KCl solution prior to electrolysis for selective extraction of Na^+ impurities. Also, it is expected that enhancement of the performance of desalination battery could enable production of EG KOH after electrolysis without additional treatment. First, selectivity of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ electrode is investigated by

charging/discharging steps in solution of 30 mM of Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} each, and Na^+ is selectively de/inserted. Such selectivity is also indirectly studied by cyclic voltammetry. After the selectivity of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ electrode is confirmed, the desalination battery system is employed in industrial KCl (low grade) solution provided by UNID company, and selective decrease in Na^+ concentration is observed.

Key words: desalination battery, selective Na^+ extraction, $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$, high-purity potassium hydroxide

Student number: 2014-20577