

전도성 세라믹인 티타늄 아산화물 TiO 와 Ti_4O_7 의 산화전극으로서의 전기화학적 특성

박 소 영* 김 철 모 선 일
아주 대학교 공과 대학 에너지학과

지 은 옥 권 영 옥
성균관 대학교 이과 대학 화학과

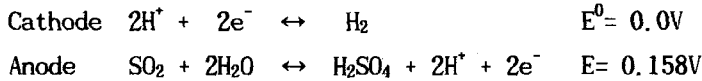
가. 요약

전극물질 및 전극촉매로서의 세라믹물질의 중요성은 상당히 크다. magneli phase를 갖는 Ti_4O_7 과 rock salt구조를 갖는 TiO 등의 티타늄 아산화물들은 전도성 세라믹으로서 전기전도도는 탄소보다도 좋으며, 높은 산화전위에서도 산화되지 않을 뿐만아니라, 강산용액에서도 내식성이 강하여 SO_2 나 O_2 의 산화전극 물질로 사용할 수 있다. SO_2 나 O_2 의 산화에 뛰어난 활동도를 보이는 촉매인 Pt나 Ru를 전기화학적으로 Ti_4O_7 이나 TiO 에 입혀서 그 전기화학적 특성을 조사하였다.

나. 내용

오늘날 우리 사회가 직면하고 있는 대기오염의 심각성은 날로 더해간다⁽¹⁻³⁾. 이러한 환경문제의 해결책으로는 화석연료를 사용하는 내연기관을 연료전지와 같은 비교적 공해물질이 적은 전기화학적인 Cell로 대체하거나, 혹은 공해가스 특히 SO_2 와 NO_x 등을 전기화학적으로 제거하는 방법등을 들 수 있다. 전기화학적으로 공해물질을 제거할때 전기적인 에너지를 가하면 양극에서는 SO_2 와 NO_x 를 산화시켜서 황산염과 질산염이온을 생성시키며, 음극에서는 수소가스가 발생된다. 즉, 공기의 오염물질을 전기화학적으로 제거시키며, 동시에 미래의 에너지원인

수소가스 발생에 필요한 에너지를 크게 줄일 수 있다는 두가지 잇점이 기대된다. 물을 전기분해하여 수소가스를 발생시키기 위한 열역학적으로 계산되는 전압은 1.23V 인데, 공해물질인 SO₂가스를 양극의 감극제 (depolarizer)로 가하면 전극반응이 다음과 같아진다.



양극에서 SO₂의 산화반응이 진행되므로 물을 전기분해하여 수소가스를 발생시키기 위한 열역학적 전압인 1.23V에 비해 훨씬 적은 전압인 0.16V로 현저히 감소됨을 알 수 있다. 실제로 전기분해 전지에 걸어주어야 하는 전압은 두 경우 모두 산화반응의 비가역성 때문에 높아진다.

산화 환원반응은 전극과 용액의 계면에서의 전자 전달반응이므로 전극 또는 전극촉매의 특성인 그 물질의 전자상태 즉 금속의 d-electron band 의 vacancy, 표면의 조성 및 구조, 결정격자의 결합, 표면의 morphology 등과 밀접한 관계가 있다. 전극촉매로서는 귀금속 촉매가 가장 널리 사용되어지나 전이 금속 산화물들로 만들어진 전극들도 촉매작용이 뛰어난 것으로 알려져 있다. 특히 전극물질 및 전극촉매로서의 세라믹 물질의 중요성이 크게 부각되고 있다. 전극물질로서 요구되는 중요한 특성으로는 전기 전도도가 좋아야 하며, 화학적 안정성과 기계적 안정성이 오래 지속될 수 있어야하고, 전기촉매 반응성이 좋아야 한다. 이러한 특성을 지닌 전이금속 산화물들이 산화전극으로 사용될 수 있다. 전극으로 사용될 수 있는 산화물들은 주로 rutile, spinel, perovskite 등의 구조를 갖는다. 한가지의 금속 산화물이 전극으로서 필요한 모든 특성을 지니기는 어렵다. 따라서 일반적으로 이러한 특성들을 가진 금속산화물들을 복합하여 전극으로서 요구되는 특성을 만족하도록 복합전극을 만들 수 있다. 이러한 복합 금속 산화물 전극을 D S A (dimensionally stable anode)라 한다⁽⁴⁻⁶⁾.

본 연구에서는 Magneli phase 를 갖는 Ti₄O₇과 NaCl구조를 갖는 TiO를 산화전극 촉매의 기질로 사용한다. 이들 산화물들은 전기전도도가 탄소보다 좋으며, 높은 산화전위에서도 산화되지 않을 뿐만 아니라 강산의 전해질 용액에서도 화학적으로 상당히 안정한 물질이므로 이들 산화물을 산화전극 촉매의 기질로 사용한다. O₂나 SO₂등의 산화전극 촉매로서 뛰어난 활성을 보이고 있는 Pt이나 Ru 을 전기화학적으로 Ti₄O₇에 입히거나, TiO에 입혀서 전기화학적 특성을 조사하

며, 또한 전극 촉매 활성이 뛰어난 RuO_2 는 열분해법으로 입혀서 전기화학적 특성을 조사하고자 한다. 즉 전기전도성이 높으며 내식성이 강한 전이금속 산화물과 전극촉매 활성이 좋은 금속 또는 금속산화물과의 D S A type 전극을 만들어서 그 전기화학적 특성을 조사한다.

다. 결과 및 논의

Titanium monoxide(TiO)는 $\text{TiO}_{0.82} \sim \text{TiO}_{1.23}$ 범위의 nonstoichiometry 를 나타내며 NaCl 구조를 가지는데 17%정도의 vacant site를 가지므로 전기 전도도가 좋으며 또한 전자전달 활동도도 상당히 좋을 것으로 예측된다. TiO 는 TiO_2 (titania)와 Ti 를 진공에서 arc melting시켜서 제조하였다. Magneli phase titanium oxides, Ti_4O_7 은 주로 TiO_2 를 환원분위기(H_2 reduction)에서 높은 온도로 구워서 제조하는데, Electrosynthesis Co. (USA)에서 구입하였다.

Ti_4O_7 과 TiO 의 전극으로서의 특성을 보기 위하여 0.1M HClO_4 전해질 용액에서의 H_2 와 O_2 발생범위에서 cyclic voltametry를 한 결과를 그림1에 나타냈다. 두 전극물질 모두 전기전도도가 아주 좋고 상당히 넓은 전압범위(+2.1V ~ -0.9V vs SCE)에서 상당히 안정하며 재현성도 좋다. 실용전극으로 많이 사용되는 탄소전극은 높은 산화전위에서 쉽게 산화되어 분해되는 단점이 있는데, Ti_4O_7 과 TiO 전극은 상당히 안정하다. 따라서 이들 티타늄 아산화물들은 특히 산화전극으로서 좋은 특성을 가진 것으로 볼 수 있다. 티타늄 아산화물들 Ti_4O_7 , TiO 등의 전극으로서의 전기화학적 활동도는 그다지 높은 편이 아니었다. 따라서 전극촉매로서의 활동도가 높은 Pt과 Ru을 전기화학적으로 표면에 입혔다. Pt는 8mM H_2PtCl_2 용액(0.1M HClO_4 전해질 용액)에서 Ti_4O_7 에 -0.8V를 1시간 동안 걸어줌으로써 전기화학적으로 증착시켰다. 또 TiO 에 Pt를 증착시킬 경우에는 -0.5V에서 30분 동안 걸어 주었다. Ru는 50°C의 8mM RuCl_3 용액(0.1M H_2SO_4 전해질 용액)에서 Ti_4O_7 전극에는 -1.4V를 1시간 동안 걸어줌으로써 전기화학적으로 증착시켰다. 또 TiO 전극에는 같은 온도에서 -1.0V를 약 30분 정도 가해주어서 입혔다. Ti_4O_7 이나 TiO 표면에 Pt 또는 Ru은 위의 실험조건에서 균일하게 잘 입혀졌으며, 전극의 전기화학적 활동도는 Pt나 Ru전극의 활동도와 동일함이 밝혀졌다(그림 2,3). 산소발생의 과전압이 상당히 낮은 것으로 알려진 Ru을 입힌 Ru/TiO 와 $\text{Ru}/\text{Ti}_4\text{O}_7$ 전극은 Ru의 특성을 그대로 나타낸다. 산소발생의 전압을 +2.1V(vs

SCE)에서 +1.2V(vs SCE)로 낮추었다. 또한 SO₂의 산화촉매로 잘 알려진 Pt을 입힌 Pt/Ti₄O₇ 및 Pt/TiO는 Pt의 특성을 나타낸다. Ti₄O₇에는 TiO전극에 만큼 균일하게 Pt이 입혀지지 않았으며, 전해질 용액에서 산화전압을 걸어주면 Pt이 용해되는 현상을 보였다. Pt/TiO전극에서의 SO₂의 산화에 관한 실험결과는 아직 없으나, SO₂의 산화가 가장 효율적으로 일어나는 백금 촉매의 특성을 잘 나타내므로 SO₂의 산화에 대한 과전압이 낮은 좋은 전극으로 기대된다.

라. 결론

티타늄 아산화물인 Ti₄O₇(Magneli phase)와 TiO(NaCl구조)는 전도성 세라믹 전극물질로, 전기 전도도가 상당히 높고, 산성 전해질용액에서 넓은 전압범위에 걸쳐 상당히 안정하며, 전기화학적 활동도가 높은 귀금속 촉매의 예로 Pt와 Ru을 쉽게 증착시켜 사용할 수 있는 뛰어난 산화전극 물질이다.

마. 참고 문헌

1. D.R.Duran, M.J.Meldgin, M.K.Jiu, T.Thoem, and D.Henderson, Atmospher. Environ., 13, 1021(1979)
2. T.D Crocker and J.L.Rogers, Environ. Sci. Technol., 19, 112(1985)
3. J.G.Calvert,Ed., "SO₂, NO and NO₂ Oxidation Mechanisms:Atmospheric Consideration, "Butterworth Publishers, Boston, 1984
4. Ch.Comninellis and G.P.Vercesi, J. Appl. Eletrochem. 21,335(1991)
5. S.Trasatti, Electrochim. Acta, 36, 225(1991)
6. J.E.Graves, D.Plether, R.L.Clarke, and F.C.Walsh, J. Appl. Electrochem. 21, 847(1991)

Fig.1. cyclic voltammogram of (a)Ti₄O₇ and (b)TiO recorded at 100mV/sec in 0.1M HClO₄ electrolyte (vs. SCE)

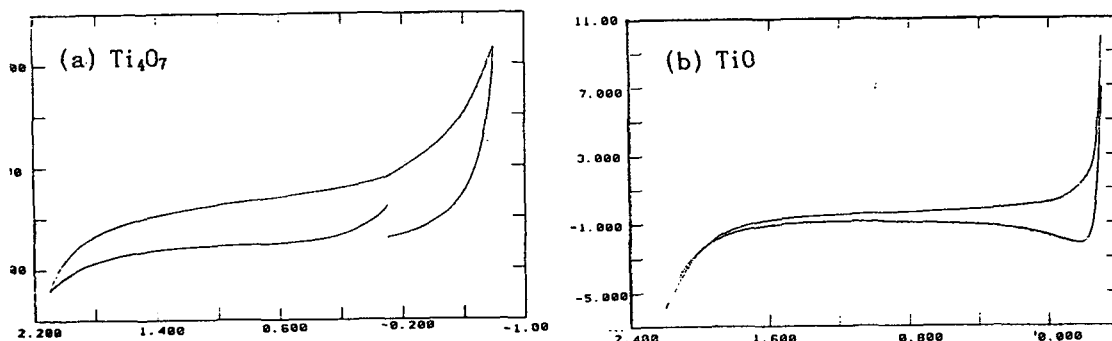


Fig.2. cyclic voltammogram of (a)Ru/Ti₄O₇ and (b)Ru/TiO recorded at 100mV/sec in 0.1M HClO₄ electrolyte (vs. SCE)

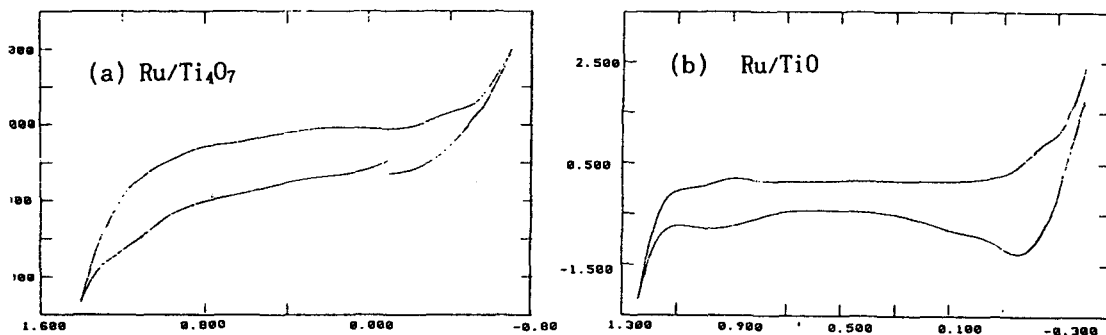


Fig.3. cyclic voltammogram of Pt/TiO recorded at 100mV/sec in 0.1M HClO₄ electrolyte between -0.4 and +1.3V (vs.SCE)

