

높은 산소과전압과 내구성의 이산화납전극 제조에 관한 연구

김재관·최병선·남종우*

전력연구원 환경설비그룹, *인하대학교 화학공학과
(1996년 7월 22일 접수, 1996년 11월 11일 채택)

A Study on the Preparation of Lead Dioxide Electrode with High Oxygen Overvoltage and Durability

Jae Kwan Kim, Byun Sun Choi, and Chong Woo Nam*

Environmental Technology Research Group, Korea Electric Power Research Institute

*Department of Chemical Engineering, Inha University

(Received July 22, 1996, Accepted November 11, 1996)

요 약 : α -PbO₂/IrO₂-TiO₂/Ti 지지체상에 sodium lauryl sulfate 및 TiO₂ 분말을 첨가한 질산납 전해액에서 전착한 β -PbO₂층의 특성 및 성능을 XRD, SEM, cyclic voltammograms, 매크로전해를 이용하여 검토하였다. XRD 분석결과 sodium lauryl sulfate 및 TiO₂ 분말의 존재하에 α -PbO₂/IrO₂-TiO₂/Ti 지지체 위에 전착한 β -PbO₂층은 순수한 β -PbO₂층과 마찬가지로 정방정계구조를 나타냈다. SEM 결과 sodium lauryl sulfate는 전착층의 결정입자크기를 작게 하는 경향을 보여준다. sodium lauryl sulfate 및 TiO₂ 분말의 존재하에 전착한 β -PbO₂전극은 KOH 및 HClO₄ 지지전해질에서 양극산화에 대한 산소과전압과 내구성을 크게 향상시켰다. 티타늄마드레스에 전착시킨 β -PbO₂전극을 이용하여 과염소산용액으로부터 오존 발생에 대한 전극성능과 내구성을 검토하였다. HClO₄ 지지전해질에 sodium lauryl sulfate와 TiO₂ 분말을 첨가하여 α -PbO₂/IrO₂-TiO₂/Ti 마드레스상에 전착한 β -PbO₂전극이 가장 높은 전류효율과 내구성을 가짐을 확인하였다.

Abstract: The characteristic and performance of β -PbO₂ layer electrodeposited on α -PbO₂/IrO₂-TiO₂/Ti substrate by adding sodium lauryl sulfate and TiO₂ powder in lead nitrate solution were investigated by using XRD, SEM, cyclic voltammograms, and macro-electrolysis. Results of XRD analysis ascertain that β -PbO₂ layers electrodeposited in the presence of sodium lauryl sulfate and TiO₂ powder on α -PbO₂/IrO₂-TiO₂/Ti substrate have the same tetragonal structure as pure β -PbO₂ layers. The SEM results show that sodium lauryl sulfate tend to diminish crystal size of the deposited layer. The β -PbO₂ electrode electrodeposited in the presence of sodium lauryl sulfate and TiO₂ powder gives significantly improved oxygen overvoltage and durability for anodic oxidation in KOH and HClO₄ supporting electrolyte. Electrode performance and durability for the evolution of ozone in perchloric acid solution have been investigated by using β -PbO₂ electrodes electrodeposited on Titanium madras[®]. It was ascertained that the PbO₂ electrode electrodeposited on α -PbO₂/IrO₂-TiO₂/Ti madras[®] by adding sodium lauryl sulfate and TiO₂ powder in HClO₄ supporting electrolyte had the highest current efficiency and durability.

1. 서 론

1970년대 이후 급속한 산업발달과 도시의 인구집

중화로 인해 양적인 면 뿐만 아니라 질적인 면으로
처리하기 어려운 산업폐수 및 생활폐수의 배출로 수
질오염이 심각해지고 있다[1]. 수처리 및 폐수처리

방법으로는 대부분 염소처리법을 이용하고 있으나 최근에 염소처리에 의한 수돗물 중 발암물질로 알려진 THM(trihalomethane)의 생성이 문제됨에 따라 오존에 의한 수처리법에 관심이 집중되고 있다. 오존은 산화력이 강하여 물의 살균, 산업 및 생활폐수의 탈취, 폐지의 탈색제로서 이용되어 왔으며, 염소를 대용할 살균제로서 각광을 받고 있다. 오존은 주로 무성방전법에 의해 제조되고 있는데 이 경우 오존의 생성과 분해가 동시에 일어나며 공기를 원료로 할 경우 1~2%, 산소를 사용할 경우에는 4~6%의 낮은 농도의 오존 밖에 생성되지 않고 공기를 원료로 할 경우 NO_x 등의 공해성 부산물이 동시에 생성된다[2]. 무성방전법을 대용할 전해법에 의한 오존발생용 전극으로 주로 사용되는 이산화납(PbO₂)은 비교적 전기저항이 낮고 산소과전압이 높기 때문에 산업 및 생활폐수의 직접적 전기분해, 해수의 전기분해, 유기전해합성등의 양극재료로서 널리 사용된다[3]. 이산화납 전극을 이용한 폐수의 직접적인 전기분해, 오존의 발생 및 유기전해 합성등은 양극산화반응에 의해 이루어 질 수 있다[4]. 양극산화반응은 수용액상에서 산소전달에 의해 이루어지며, 질산납 수용액중에서 비화학양론적 화합물(nonstoichiometric compound) PbO_x(1.9<x<2.0)로서 양극에 전해 석출되면서 형성된 이산화납의 격자결함(lattice defects)은 양극산소 전달반응(anodic oxygen transfer reaction)에 촉매역할을 한다고 보고되어 있다[5]. 이산화납은 산소과전압이 큰 백금전극과는 달리 특이한 촉매능을 가지고 있어 toluene, p-xylene, naphthalene, aniline, starch 등의 유기전해 산화반응에 양극재료로도 사용되며[5], 백금에 비해 경제성이 있으므로 새로운 용도의 유기 및 무기 전해공정용 전극개발에 활용이 기대된다. 전착 이산화납은 전착조건에 따라 α 및 β형 결정이성체가 석출되며, 사방정계(orthorhombic) 구조의 α-PbO₂는 알칼리성전해액에서 석출되고 정방정계(tetragonal) 구조의 β-PbO₂는 산성전해액에서 석출되는데, 이들 중 폐수의 전기분해, 오존발생 및 양극산화용 재료로는 산소과전압이 높은 β-PbO₂가 유용하다[6]. 그러나 순수한 β-PbO₂전극은 상업적으로 중요한 오존발생에 대한 양극전해합성반응에 있어 전해촉매활성 및 내구성에 문제가 있기 때문에[7], 본 연구는 산업폐수 및 생활폐수 처리를 위한 오존발생용 전극개발의 기초연구로서 β-PbO₂전극의 산소과전압과 내구성을 향상시키는 것을 목적으로 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시약 및 지지체금속 전처리

복합 금속산화물의 1차 피복층을 형성하는데 사용한 RuCl₃·H₂O, (NH₄)₂IrCl₆, RuCl₃·H₂O, TiCl₃, TiO₂ 분말은 모두 Wako제 특급시약이었고 용매로 사용한 HCl, (CH₃)₂CHOH, HCONH₂, H₂O₂는 Hayashi제 일급시약이었다. 이산화납전착에 사용한 Pb(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂는 Aldrich제 일급시약이고 NaOH, HClO₄, NaF는 Junsei제, Sodium lauryl sulfate(이하 S.L.S라 칭함)는 I.G제, 오존발생에 사용한 HBF₄, H₃PO₄, H₂SO₄는 Wako제 특급시약이었다. 전착 지지체용 티타늄은 15% 팔라듐을 함유하는 로드형과 Madras[®]로, 적당한 크기로 절단한 후 trichloroethylene에 24시간 침적시켜 탈지한 다음 3% HF중에서 3분간, 80℃의 60% 황산 중에서 20분간, 80℃의 10% 옥살산에서 3시간 에칭하여 전처리하였다.

2.2. 금속산화물 피복층의 제조

티타늄로드에 각종 금속산화물 피복층의 제작조건 및 용액조성을 Table 1에 나타내었다.

열처리 조건에서 금속산화물 피복용 용액을 브러싱하여 바른 후 직접 열분해시 균열이 형성되므로 80~120℃에서 10분간 수분을 건조시키고 공기가 통하는 조건의 전기로에서 초기 10~15분간은 300~350℃에서 열분해 한 후 최종적으로 1시간 동안 450℃에서 열분해하였다. 원하는 피복층의 두께에 따라 이 과정을 반복하였다.

2.3. α-PbO₂ 및 β-PbO₂의 전착

티타늄로드 또는 IrO₂-TiO₂/Ti로드를 양극으로하여 18-8stainless steel음극판 사이에 설치하고 예비실험을 통한 최적 전착조건인 즉 β-PbO₂층은 1.0M HClO₄지지전해질에 560g/l의 Pb(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂ 30g/l인 전해질용액을 기본조성으로 하였고 α-PbO₂층은 1.0M NaOH지지전해질에 같은 조성의 용액을 기본조성으로하여 각각 전착시켰다. 여기에 각종 제작전극에 따라 S.L.S를 1g/l, 37.5m²/g의 표면적을 갖는 anatase형으로 200mesh를 전량 통과시킨 TiO₂분말을 500ppm의 농도로 첨가하여 온도 65~70℃, 5A/dm²의 전류밀도에서 50rpm의 회전속도로 용액을 교반시키면서 이산화납을 전착시켰다. 첨가제의 종류별 농도는 예비실험을 통하여 최적조건으로 판단

Table 1. Summary for the Preparation Conditions of Various Metal Oxide Layers on Ti-substrate

Electrode	Composition of coating solution		Solvent, etc	Conditions of heat treatment
	Metal salts	Concentration		
RuO ₂ /Ti	RuCl ₃ · H ₂ O	0.1M	20% HCl(5mℓ) (CH ₃) ₂ CHOH(5 drops)	6 coating layers at 80~120°C for 10min, at 300~350°C for 10~15min, and finally at 450°C for 1hr
IrO ₂ /Ti	(NH ₄) ₂ IrCl ₆	0.1M	the same as above	the same as above
RuO ₂ -TiO ₂ /Ti	RuCl ₃ · H ₂ O TiCl ₃	0.05M 0.07M	HCl HCONH ₂ (10 to 12drops) 30% H ₂ O ₂ (3 to 4 drops)	the same as above
IrO ₂ -TiO ₂ /Ti	(NH ₄) ₂ IrCl ₆ TiCl ₃	0.03M 0.07M	the same as above	the same as above

된 것이다. 매크로 전해용 전극은 위와 같은 전해액 조건과 전착 조건으로 티타늄로드 대신 티타늄 마드 래스를 이용하여 전착시켰다.

2.4. 복합금속산화물 피복층의 양극전위 및 내구성 측정

약 5μm 정도의 두께로 형성시킨 금속산화물 피복층을 양극으로 하여 2.0M HClO₄ 지지전해질에서 0.5~4A/dm²의 전류 밀도 범위에서 분극특성을 측정하였고 전극의 내구성은 2.0M HClO₄ 지지전해질용액중에서 40A/dm²의 전류밀도로 5μm 두께의 피복층이 완전히 탈리될 때 까지의 시간을 전극수명으로 측정하여 비교하였다.

2.5. cyclic voltammogram 측정 및 반응속도상수 측정

α-PbO₂/IrO₂-TiO₂/Ti 전극을 지지체로 한 β-PbO₂ 전착에 대한 CV 측정은 1.0M HClO₄ 지지전해질에 1M Pb(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂ 30g/ℓ 인 전해질용액을 기본조성으로 하여, 여기에 β-PbO₂의 전착효율실험을 통해 최적조건으로 나타난 S.L.S를 1g/ℓ, TiO₂분말 500 ppm의 농도로 첨가하여 온도 25~30°C, 0.0~1.8V vs. SCE의 전위주사범위에서 행하였다.

또한 각 전착조건에서 전착한 이산화납전극을 양극으로 하여 1.0M KOH 수용액에서 산소발생반응에 대한 CV를 측정하였다. CV 측정전위는 포화칼로멜전극(SCE)을 기준전극으로 하여 측정하였으며, 액간 저항으로 인한 전압강하를 최소화 하기 위해 Luggin capillary를 작동전극에 최대한 근접시켜 실험하였다.

전착 이산화납 회전디스크전극(RDE)을 이용한 속도론적 해석은 다음 Levich식(1)에 의해 1/i vs. 1/ω^{1/2} 플롯한 절편으로부터 반응속도상수(Ks)를, 기울기로부터 해당하는 반응전자수(n)을 구하였다[8].

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{nFAK_sCo} + \frac{1}{0.62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}Co} \frac{1}{\omega^{1/2}} \quad (1)$$

여기서 ν: kinematic viscosity(cm² · s⁻¹)

ω: rotational velocity(s⁻¹)

한편 각 전착조건에서 전착한 이산화납전극을 이용해 1.0M HClO₄ 지지전해질에서 양극전위-전류곡선의 예비측정실험을 한 결과 모든 경우 1.45V vs. SCE 이상에서 분극현상이 일어나므로 양극전위를 1.5V vs. SCE로 고정하여 반응속도 측정실험을 행하였다.

2.6. 금속산화물 피복층과 전착층의 표면분석

복합 금속산화물 피복층과 전착 이산화납의 결정구조를 검토하기 위하여 분말법에 의한 X-선 회절분석(XRD, Geigerflex, Rigaku)을 행하였으며, 결정표면은 건조된 표면층을 금(Au)으로 코팅하고 전자주사현미경(SEM, Hitach, X-650)을 이용하여 관찰하였다.

2.7. 전착 이산화납전극의 내구성 측정

각 제작 조건에서 제작한 이산화납전극을 양극으로 하여 5.0M HClO₄ 수용액에서 20~60A/dm²의 고전류밀도에서 72시간 동안 실험을 하여 전극소모속도

를 측정하였고 다음에는 같은 용액조건에서 전류밀도를 60~100A/dm²으로 2배 이상 높은 고전류밀도로 360시간 동안 전해실험을 통해 전극소모속도를 측정하였다.

2. 8. 오존발생에 대한 매크로전해

1.0M HClO₄ 지지전해질의 질산납수용액에서 티타늄로드상에 전착한 β-PbO₂ 전극을 이용해 0°C, 5.0M HClO₄ 혹은 H₂SO₄, H₃PO₄, HBF₄ 전해액에 NaF를 2g/l로 첨가하여 80A/dm² 전류밀도로 약 0.2파라데이의 전기량이 흐를때까지 오존발생에 대한 전해를 실시하였다. 또한 실제공업전해에 대한 경제성을 평가하기 위해 티타늄로드를 Madras로 변형하여 전착한 이산화납전극을 양극으로 하여 최적 전해효율조건인 0°C, 8.0M HBF₄ 전해액에 NaF를 2g/l로 첨가하여 80A/dm² 전류밀도로 약 2파라데이의 전기량이 흐를때까지 전해하였다. 오존의 발생량 정량은 혼합가스를 중성의 2wt.% 요오드화 칼륨용액에 통과시켜 유리된 요오드를 0.005N 티오황산나트륨 표준용액으로 분석하였고 전극의 내구성은 무게손실율로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 금속산화물 피복층의 양극전위 및 전극수명

각종 금속염용액을 열분해하여 제작한 금속산화물 피복층의 과염소산 용액에서의 전류밀도에 대한 양극전위를 검토하기 위해 2.0M HClO₄ 수용액에서 각종 금속산화물 피복층의 전류-전위곡선을 측정하여 Fig. 1에 도시하였다.

그 결과 백금전극의 경우가 복합산화물전극에 비해 귀축전위에서 분극현상이 일어났다. 2.0M HClO₄의 강산성 수용액에서 40A/dm²의 높은 전류밀도로 5μm 두께의 백금전극과 복합금속산화물층중 백금전극의 경우는 완전히 산화용출될때까지의 시간과 복합금속산화물층은 완전히 탈리될때까지의 시간을 전극의 수명으로 측정하여 Table 2에 나타내었다.

백금전극과 RuO₂/Ti는 전극수명이 RuO₂-TiO₂/Ti, IrO₂-TiO₂/Ti 전극보다 매우 짧게 나타났다. 복합금속산화물 피복층은 지지체인 티타늄에 부동태산화물층인 TiO₂를 형성시켜 전극의 수명을 향상시킨 것으로 보인다. 기존에는 산소과전압이 높은 복합산화물층을 형성시켜 실험해 보았으나 공업적전해를 위해 매크로

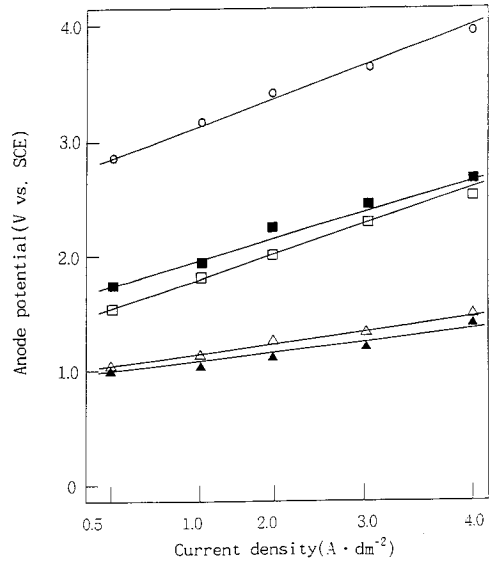


Fig. 1. Plots of anode potential vs. current density on various electrodes in 2. 0M HClO₄.
(○) : Pt-plate, (□) : RuO₃/Ti, (■) : IrO₃/Ti, (△) : RuO₃-TiO₃/Ti, (▲) : IrO₃-TiO₃/Ti

Table 2. Results of Durability Test for Pt and Various Metal Oxide Layers in 2.0M HClO₄ at 40A/dm²

Electrode	Life time (hrs)
Pt-plate	< 82
RuO ₂ /Ti	< 43
IrO ₂ /Ti	< 450
RuO ₂ -TiO ₂ /Ti	< 720
IrO ₂ -TiO ₂ /Ti	≥ 840

전해에 응용시 내구성에 많은 문제점이 드러났다. RuO₂-TiO₂/Ti, IrO₂-TiO₂/Ti와 같이 TiO₂-금속산화물 피복층은 백금전극에 비해 10배 이상의 전극수명을 보였다.

3. 2. 이산화납의전착 및 산소과전압

1.0M HClO₄의 지지전해질에서 S.L.S 1g/l, 500 ppm TiO₂분말을 첨가한 질산납수용액에서 α-PbO₂/IrO₂-TiO₂/Ti 피복층에 β-PbO₂의 전착에 대한 CV를 측정하여 Fig. 2에 도시하였다.

전위 주사시에 나타나는 피크는 양극산화 반응 즉 이산화납의 전착전위로 보이며 전위주사 반전시에 나타나는 피크전위는 전착되었던 이산화납층의 환원전

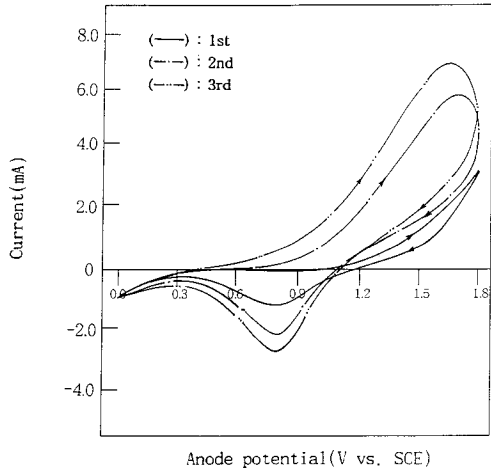


Fig. 2. Cyclic voltammogram for the PbO_3 electrodeposition on $\alpha-PbO_2/IrO_2-TiO_2/Ti$ -rod from lead nitrate solution containing $1g/l$ sodium lauryl sulfate and $500ppm$ TiO_3 powder in $1.0M$ $HClO_4$, Scan rate : $60mV/sec$.

위로 예상된다. 1차 전위 주사시에는 분극전위가 높게 나타났고 전류가 매우 낮은 반면 전위주사 반복에 따라 피크전위가 비축전이 되고 피크전류가 높아지는 것으로 보아 1차 산화에서는 TiO_2 산화물 분말이 $\alpha-PbO_2$ 층 표면에 흡착되어 전기저저항을 높여주어 전류가 낮게 나타나는 것으로 예상되며 전위주사 반복에 따라 양극피크 전류가 상승하고 양극피크 전위가 비축으로 전이되는 것은 1차 전위주사시에 형성된 이산화납층이 전위주사 반전시에 환원이 완전히 이루어지지 않고 잔존하여 $\alpha-PbO_2$ 층과의 전기전달이 원활하게 이루어짐을 예상할 수 있다. 즉 반복전위주사시에 TiO_2 분말이 존재하여도 전착특성이 양호함을 알 수 있었다.

티타늄위에 직접 $\beta-PbO_2$ 를 전착시킨 이산화납전극과 내구성이 가장 양호하게 나타났던 IrO_2-TiO_2/Ti 피복층 혹은 $\alpha-PbO_2/IrO_2-TiO_2/Ti$ 피복층 위에 $\beta-PbO_2$ 를 전착시킨 이산화납 전극의 산소과전압을 검토하기 위해 $1.0M$ KOH 용액에서 산소발생에 대한 CV를 측정하여 Fig. 3에 도시하였다.

그 결과 각종 전극들 중에서 S.L.S를 첨가하여 전착한 $\beta-PbO_2$ 전극의 산소과전압이 가장 크게 나타났으며, S.L.S를 첨가하지 않고 전착한 $\beta-PbO_2$ 보다 S.L.S를 첨가하여 전착한 경우가 산소과전압이 높게 나타났다. 그러나 TiO_2 분말을 첨가시엔 산소과전압이 약간 떨어졌으며, 중간층에 $\alpha-PbO_2$ 를 형성시엔 약간

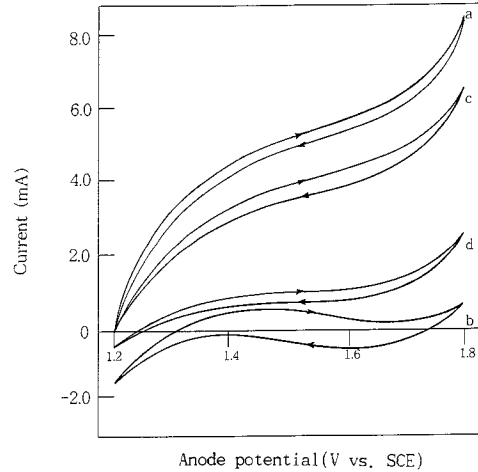


Fig. 3. Cyclic voltammograms for the O_2 evolution of various electrodes in $1.0M$ KOH .

(a) : $\beta-PbO_2/Ti$, (b) : $\beta-PbO_2(S. L. S)/Ti$
 (c) : $TiO_2 + \beta-PbO_2(S. L. S)/IrO_2-TiO_2/Ti$
 (d) : $TiO_2 + \beta-PbO_2(S. L. S)/\alpha-PbO_2/IrO_2-TiO_2-TiO_2/Ti$

산소과전압이 증가되었다. 전반적으로 전기적 저항이 큰 TiO_2 분말이 산소과전압에 영향을 미친 것으로 생각된다. 한편 각종 회전전극에서 일어나는 양극산화 반응메카니즘을 예측하고 반응속도상수를 구하기 위해 양극전위를 $1.5V$ vs. SCE 로 고정시키고 회전속도에 따라 나타나는 전류값을 구하여 Fig. 4에 나타냈으며, $1.5V$ vs. SCE 전위에서 일어나는 양극산화에 대한 반응속도상수를 Table 3에 나타내었다.

그 결과 거의 모든 이산화납전극의 경우 기울기가 비슷한 것으로 보아 같은 전자수를 수반하는 동일한 반응으로 볼 수 있다. 직선기울기로부터 해당 반응전자수를 구한 결과 $6.22eq \cdot mol^{-1}$ 이었다. TiO_2 와 S.L.S

Table 3. The Rate Constants for the Anodic Oxidation on Various Electrodes at $1.5V$ vs. SCE in $1.0M$ $HClO_4$,

Electrodes	$10^3 k_s (eq \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1})$
$\beta-PbO_2/Ti$	0.67 ± 0.3
$\beta-PbO_2(S.L.S)/Ti$	3.38 ± 0.2
$TiO_2 + \beta-PbO_2(S.L.S)/IrO_2-TiO_2/Ti$	0.97 ± 0.4
$TiO_2 + \beta-PbO_2(S.L.S)/\alpha-PbO_2/IrO_2-TiO_2/Ti$	1.93 ± 0.3

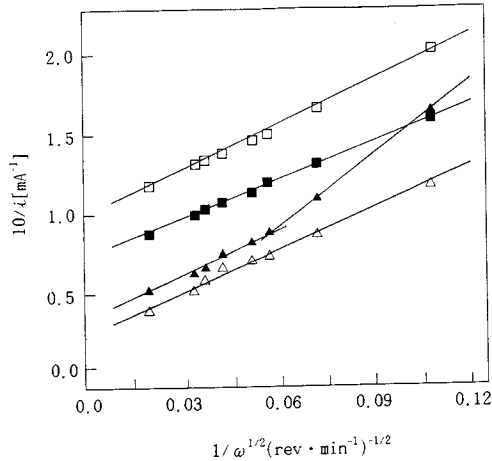


Fig. 4. Plots of $1/i$ vs. $1/\omega^{1/2}$ for the anodic oxidation on various rotating electrodes at 1.5V vs. SCE in 1.0M HClO_4 .

(□) : $\beta\text{-PbO}_2/\text{Ti}$, (Δ) : $\beta\text{-PbO}_2(\text{S.L.S})/\text{Ti}$
 (■) : $\text{TiO}_2 + \beta\text{-PbO}_2(\text{S.L.S})/\text{IrO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$,
 (▲) : $\text{TiO}_2 + \beta\text{-PbO}_2(\text{S.L.S})/\alpha\text{-PbO}_2/\text{IrO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$

를 첨가하여 $\alpha\text{-PbO}_2/\text{IrO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ 위에 전착한 $\beta\text{-PbO}_2$ 전극의 경우 회전속도가 낮은 부분에서의 직선 기울기로부터 해당전자수는 $4.05\text{eq} \cdot \text{mol}^{-1}$ 으로 나타났다. 이는 (3)식과 같이 H_2O 로부터 직접 산소분자가 발생하는 반응으로 추측할 수 있으며, 실제로 1.5V vs. SCE의 양극전위에서 회전하지 않을 때 일어나는 격렬한 기포생성을 볼 수 있었다. 1.5V vs. SCE전위에서의 반응은 산소발생 뿐만 아니라 오존발생반응이 동시에 일어나는 것으로 예상 할 수 있다.

Table 4. XRD Intensities of $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2$ Layer on Ti-substrate

Phase	IrO_2			TiO_2				
	d	3.17	2.58	1.7	3.25	2.49	2.19	1.68
Face index	(110)	(101)	(211)	(110)	(101)	(111)	(211)	(220)
I_1/I	48	44	27	100	50	23	59	20
Sys.	tetragonal			rutile/tetragonal				

Table 5. XRD Intensities of $\alpha\text{-PbO}_2$ Layer Electrodeposited on $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ -substrate

Phase	$\beta\text{-PbO}_2$			$\alpha\text{-PbO}_2$					
	d	3.51	2.80	1.86	3.82	3.13	2.73	2.61	1.84
Face index	(110)	(011)	(121)	(110)	(111)	(002)	(021)	(202)	(221)
I_2/I	13	11	9	21	100	19	20	27	17
Sys.	tetragonal			orthorhombic					

한편 반응속도상수는 S.L.S를 첨가하여 전착한 $\beta\text{-PbO}_2$ 전극이 가장 컸으며, TiO_2 와 S.L.S를 첨가하여 $\alpha\text{-PbO}_2/\text{IrO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ 상에 전착한 $\beta\text{-PbO}_2$ 전극의 속도상수도 순수한 $\beta\text{-PbO}_2$ 보다 크게 나타났다.

3.3 복합 금속산화물층 및 이산화납의 표면분석

모든 화학반응에서 전극촉매작용은 반응물이나 반응중간물과 전극촉매를 이루고 있는 분자들의 구조와 배열형태, 결정형태에 의해 결정된다고 볼 수 있으므로 XRD, SEM 등을 통해 이산화납의 결정구조와 형태를 검토하였다.

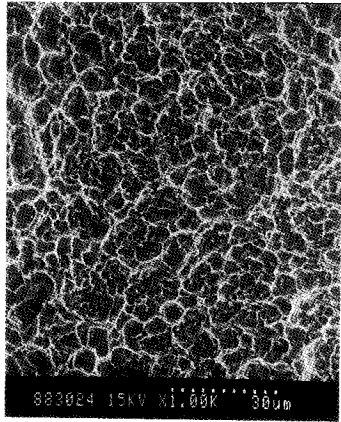
Fig. 2에서 전해촉매활성 및 내구성이 양호하게 나타났던 $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2$ 층의 결정구조를 검토하기 위해 열분해하여 제조한 $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2$ 층을 XRD를 측정하여 Table 4에 나타내었다.

그 결과 Rutile형의 정방정계인 TiO_2 가 지배적으로 성장하였으며, 정방정계인 IrO_2 가 복합된 결정이 나타났다며 TiO_2 는 (110), (211), (101)면순으로 발달하였고 IrO_2 는 (110), (101), (211)면의 결정이 성장하였다. 한편 1.0M NaOH 지지전해질에 실산납수용액에서 $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ 위에 전착한 $\alpha\text{-PbO}_2$ 층의 XRD분석 결과를 Table 5에 나타내었다.

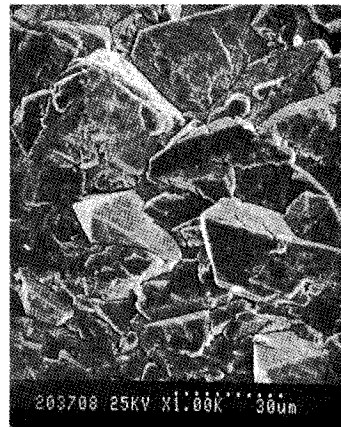
사방정계의 $\alpha\text{-PbO}_2$ 가 지배적으로 나타났으며 약간의 정방정계의 $\beta\text{-PbO}_2$ 가 작은 피크로 성장하였다. $\alpha\text{-PbO}_2$ 는 (111), (202), (110), (021)면순으로 발달하였고 $\beta\text{-PbO}_2$ 는 (110), (011), (121)면의 작은 피크들이 나타났다. S.L.S와 TiO_2 분말을 첨가하여 $\alpha\text{-PbO}_2/\text{IrO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ 위에 전착한 $\beta\text{-PbO}_2$ 전착층의 XRD 분석결과를 Table 6에 나타내었다.

Table 6. XRD Intensities of $\text{TiO}_2 + \beta\text{-PbO}_2$ Layer Electrodeposited on $\alpha\text{-PbO}_2/\text{IrO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ -substrate

Phase	$\beta\text{-PbO}_2$					$\alpha\text{-PbO}_2$		TiO_2		
	d	3.51	2.80	2.48	1.86	1.52	3.13	1.84	3.52	2.38
Face index	(110)	(011)	(020)	(121)	(112)	(111)	(202)	(101)	(002)	(200)
I/I	100	96	32	68	18	10	3	16	4	7
Sys.	tetragonal					orthorhombic		anatase/tetragonal		



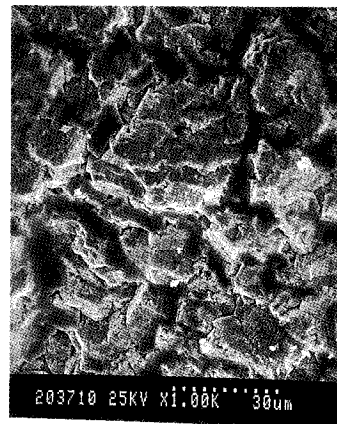
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 5. SEM photograph of the various metal oxide surfaces.

- (a) : $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$, (b) : $\beta\text{-PbO}_2/\alpha\text{-PbO}_2/\text{IrO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$, (c) : $\beta\text{-PbO}_2(\text{S. L. S})/\alpha\text{-PbO}_2/\text{IrO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$,
 (d) : $\text{TiO}_2 + \beta\text{-PbO}_2(\text{S. L. S})/\alpha\text{-PbO}_2/\text{IrO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$

전극표면의 불규칙한 표면에너지는 TiO_2 의 흡착특성에 큰 영향을 줄 것으로 예상된다. 전극표면의 구조, 지배적으로 성장한 결정면배열이 중요하다. 정방정계의 $\beta\text{-PbO}_2$ 가 지배적으로 나타났으며 TiO_2 분말이 결정형태로 $\beta\text{-PbO}_2$ 층에 함께 존재하였고 약간의 $\alpha\text{-PbO}_2$ 결정도 성장하였다. 특히 (110), (011), (121)

면의 $\beta\text{-PbO}_2$ 와 (101)면의 정방정계 TiO_2 의 결정면이 존재하였다. 유기첨가제들은 금속전착물의 표면형태를 조절하는데 크게 응용되어 왔으며, 이들 첨가제들에 의해서 결정표면형태가 틀러지는 원인 중의 하나는 첨가제의 표면흡착에 기인하는 것이다[9]. 각 조건에서 제작한 각종 전극표면의 SEM분석결과를 Fig. 5에 나

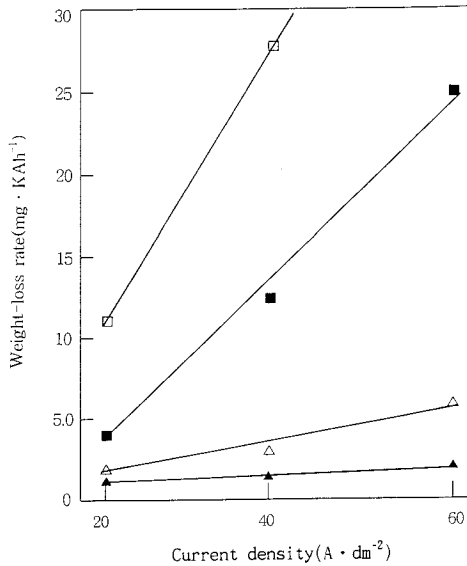


Fig. 6. Plots of durability vs. current density on various electrodes in 5.0M HClO₄ for 72hrs. (□) : β-PbO₂/Ti, (■) : β-PbO₂(S. L. S)/Ti, (△) : TiO₂+β-PbO₂(S. L. S)/IrO₂-TiO₂/Ti, (▲) : TiO₂+β-PbO₂(S. L. S)/α-PbO₂/IrO₂-TiO₂/Ti

타내었다.

IrO₂-TiO₂층은 오밀조밀한 형태를 보이는 반면 순수한 β-PbO₂층은 사면체의 결정들이 크게 성장한 형태를 보였다. 그러나 S.L.S를 첨가하여 전착한 β-PbO₂는 표면흡착에 기인해서 사면체형태가 존재하나 전반적으로 결정입자가 작아지는 경향을 보였다. 한편 TiO₂분말을 첨가하여 전착한 결정층은 사면체 결정들이 모두 사라지고 S.L.S를 첨가하였을 때 전착된 β-PbO₂와 완전히 다른 결정형태를 보였다.

3.4 이산화납의 내구성 및 매크로전해

각 조건에서 제작한 각종 전극의 내구성을 검토하기 위하여 5.0M HClO₄수용액 및 각 전류밀도에서 72시간 전해한 후 전극소모속도를 측정하여 Fig.6에 도시하였다.

전류밀도가 낮은 경우에는 대부분의 전극소모속도가 높지 않은 반면 전류밀도가 높을 수록 편차가 커진다. 특히 순수한 β-PbO₂는 60A/dm² 이상의 전류밀도에서는 견디지 못하고 거의 소모되어 측정이 불가능하였으며, 1차피복층인 IrO₂-TiO₂가 존재할 때 전

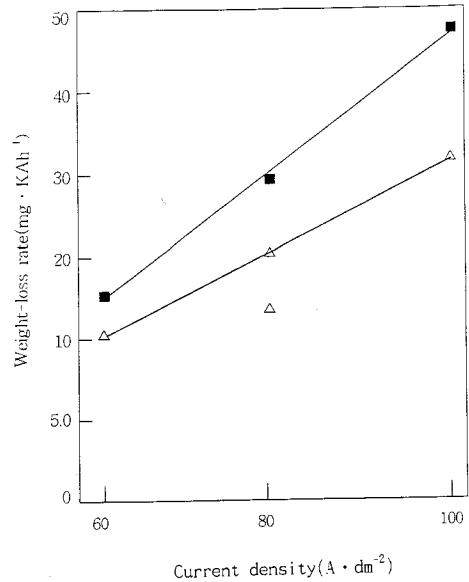
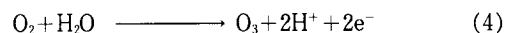
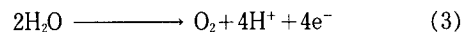
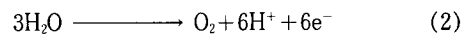


Fig. 7. Plots of durability vs. current density on various electrodes in 5.0M HClO₄ for 360hrs. (■) : TiO₃+β-PbO₂(S. L. S)/IrO₂-TiO₂/Ti, (△) : TiO₂+β-PbO₂(S. L. S)/α-PbO₂/IrO₂-TiO₂/Ti

극소모속도가 상당히 감소하는 것으로 보아 전해에 따른 표면변화가 거의 없고 전극의 장수명화가 가능하며 내구성이 우수해짐을 알 수 있다. 한편 같은 조건에서 전류밀도를 높이고 실험시간을 360시간으로 증가시켜 전류밀도에 대한 전극의 소모속도를 측정하여 Fig. 7에 도시하였다.

IrO₂-TiO₂피복층이 없는 β-PbO₂전극은 360시간 이상 전해시 1.5mm 이상되는 전착층이 모두 탈리되어 측정이 불가능하였고 IrO₂-TiO₂의 중간층이 존재할 경우 이산화납전극은 무게손실속도가 높은 전류밀도 하에서도 작게 나타났다.

수용액상에서 일어나는 오존발생에 대한 반응메카니즘은 아직 불명확하지만 다음과 같이 알려져 있다 [10].



위와 같이 오존발생반응은 전극표면에 노출된 이산화납의 흡착된 산소원자와 수산화 또는 복극제중의 산소원자간의 산소원자 수수반응으로 볼 수 있다.

한편 실제 매크로전해용 지지전해질을 선별하기 위해 각종 산의 지지전해질에서 오존발생에 대한 실험을 행하여 Table 7에 나타내었다.

그 결과 HBF₄ 지지전해질에서 가장 높은 전류효율을 보였다. 각 전극의 실제 공업전해에서 성능과 내구성을 검토하기 위하여 마드래스형 티타늄에 각 제작조건에서 전착시킨 β-PbO₂ 전극을 이용해 80A/dm²의 높은 전류밀도로 2파라데이의 전기량이 흐를때까지 전해하여 오존발생에 대한 전류효율과 전극소모율을 측정하여 Table 8에 나타내었다.

예상된 바와 같이 IrO₂-TiO₂가 α-PbO₂표면과 티타늄지지체의 사이에 존재할 때 α-PbO₂표면위에 전착한 β-PbO₂전극의 전류효율 및 내구성이 크게 나타났다.

또한 XRD분석 결과 β-PbO₂의 (110), (011), (121)면이 성장한 결정구조를 갖을 때 전류효율 및 내구성이 높게 나타났으며, SEM분석결과 사면체구조를 가진 순수한 β-PbO₂ 혹은 S.L.S를 첨가하여 전

착할 때 결정크기가 작아지고 약간의 사면체가 존재하는 β-PbO₂ 결정보다 TiO₂를 첨가하여 전착한 사면체결정이 완전히 파괴된 형태의 β-PbO₂가 전류효율 및 내구성이 높게 나타났다. 사면체 결정의 경우 표면흡착에 유리한 결정의 모서리 혹은 모서리의 끝이 존재하는 것으로 생각된다. 그러나 TiO₂를 첨가할 때 전착되는 사면체가 완전 파괴된 형태의 이산화납결정이 오히려 오존발생에 유리한 수산기의 흡착사이트를 증가시키는 것으로 보인다. 또한 고전류밀도하에서 전해시 사면체가 존재할 경우 모서리 및 모서리의 각의 끝점이 쉽게 탈리되어 전극의 내구성이 떨어진 것으로 예상된다. 한편 순수한 β-PbO₂전극 및 S.L.S를 첨가하여 전착한 β-PbO₂전극의 경우 전착층이 모두 탈리되어 전극소모속도 측정이 불가능하였다. 순수한 β-PbO₂전극 및 S.L.S를 첨가하여 전착한 β-PbO₂전극은 0.5파라데이의 전기량으로 전류효율 및 전극소모속도를 측정하여 나타내었다.

α-PbO₂/IrO₂-TiO₂/Ti위에 TiO₂ 및 S.L.S를 첨가하여 전착한 β-PbO₂전극은 실제 공업전해에 응용도 가능할 것으로 생각된다. 실제 매크로전해에 사용했던 이산화납전극의 오존발생 매크로전해 전후 표면상태의 사진을 Fig. 8에 나타내었다.

전해전의 전극표면은 매끈하고 광택이 있는 반면 전해 후의 전극표면은 두께와 무게손실은 크지 않으나 전반적으로 광택이 사라지고 표면에 산소가 흡착되었다 오존을 발생시킬때 생긴 것으로 예상되는 홀(구멍)들이 나타났다. 한편 사진 한 모서리는 IrO₂-TiO₂/Ti가 없는 부분에 전착되었던 이산화납이 떨어져 나간 것으로 보아 IrO₂-TiO₂/Ti가 내구성향상에 큰 영향을 미친다는 것을 예상할 수 있다.

Table 7. The Current Efficiency for the O₃ Evolution on β-PbO₂ Electrode in Various Acids at 80A/dm²

cathode : 18-8 stainless steel,
addition agent : 2g/ℓ NaF

Acids(5.0M)	Current efficiency(%)
HClO ₄	3.8 ± 0.3
HF ₄	15 ± 0.3
H ₂ SO ₄	11 ± 0.4
H ₃ PO ₄	9 ± 0.4

Table 8. The Current Efficiency and Durability for the O₃ Evolution on Various Lead Dioxides in 8.0M HBF₄ at 80A/dm²

cathode : 18-8 stainless steel,
addition agent : 2g/ℓ NaF

Electrode	Current efficiency (%)	Weight-loss rate(mg · KAh ⁻¹)
β-PbO ₂ /Ti	16 ± 0.4	128
β-PbO ₂ (S.L.S)/Ti	22 ± 0.4	96
β-PbO ₂ (S.L.S)/IrO ₂ -TiO ₂ /Ti	19 ± 0.2	6.8
TiO ₂ + β-PbO ₂ (S.L.S)/α-PbO ₂ /IrO ₂ -TiO ₂ /Ti	25 ± 0.3	5.2

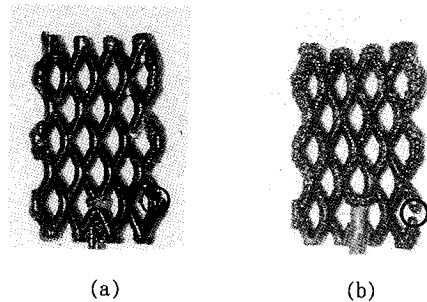


Fig. 8. Photograph of TiO₂ + β-PbO₂(S. L. S)/α-PbO₂/IrO₂-TiO₂/Ti before/after electrolysis. (a) : before, (b) : after

4. 결 론

참 고 문 헌

티타늄지지체에 금속염용액을 도포, 건조한 후 열분해하여 제작한 금속산화물피복층위에 전착한 이산화납전극의 표면분석, 성능 및 내구성을 XRD, SEM, CV 및 매크로전해를 이용하여 검토하였다.

i) $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ 금속산화물 피복층은 HClO_4 지지 전해질에서는 양극산화에 대한 전위가 낮게 나타났고 전극의 내구성도 우수하였다.

ii) 1.0M HClO_4 지지전해질용액에 sodium lauryl sulfate 및 TiO_2 분말을 첨가하여 전착한 이산화납전극은 첨가하지 않고 전착한 이산화납 전극 보다 산소과전압이 증가되었고, 정방정계의 $\beta\text{-PbO}_2$ 가 생성되었으며, 전착층의 결정크기가 전반적으로 감소하는 경향을 보였다.

iii) sodium lauryl sulfate와 TiO_2 분말을 첨가하여 $\alpha\text{-PbO}_2/\text{IrO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ 상에 전착한 이산화납전극의 경우 산소과전압이 매우 높아졌고 고전류밀도에서도 내구성이 매우 향상되었다

iv) 티타늄마드레스로 변형하여 이산화납을 전착한 $\text{TiO}_2 + \beta\text{-PbO}_2(\text{S.L.S})/\alpha\text{-PbO}_2/\text{IrO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ 마드레스전극을 이용한 HBF₄ 지지전해질용액중에서 오존발생에 대한 매크로전해를 한 결과 전류효율과 내구성이 우수하게 나타났다.

1. B. L. Pavid and D. R. Brink, "Ozone in Water Treatment; Application and Engineering", Lewis Publishers, London(1991).
2. N. Tabata, "High Power density Ozonier", 3rd Int. Symp. on Ozone Technology, Paris (1977).
3. S. Trasatti, "Electrodes of Conductive Metallic Oxides", Chap. 4, 11, 217, 628, Elsevier Sci, pub., Amsterdam, Oxford, NY(1981).
4. E. Steckhan, "Topics in Current Chemistry", Chap. 1, 13, Springer-Veriag, New York, Tronto(1987).
5. H. Chang, and D. C. Johnson, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 17(1989).
6. J. P. Carr and W. A. Hampson, *Chem. Rev.*, **72**, 682(1972).
7. N. L. Weinberg and H. R. Weinberg, *Chem. Rev.*, **68**, 449(1968).
8. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Method", Chap. 8, 291, John Wiley & Sons, New York, Tronto(1980).
9. D. R. Gabe, "Principle of Metal Surface Treatment and Protection" 2nd ed., 66. Pergamon Press, Ins., Elmsford, NY(1978).
10. P. C. Foller and M. L. Grodwin, *Ozone:Sci. Eng.*, **6**, 29(1984).