

복합 촉매 전극의 제조 및 전기화학적 특성에 관한 연구

민병승, 정원섭, 김광호*, 민병철**, 이미혜***

*부산대학교 공과대학 재료공학부, ** 창원기능대학교 환경화학과,
***기술신용보증기금 기술평가센터

Study on Electrochemical Characteristics and Fabrication of Catalytic Electrode

B. S Min, W. S Chung, K. H Kim*, B. C Min**, M. H. Lee***

* Division of Materials Science and Engineering

** Dept. Environmental Chemistry, Changwon Poly-Technic college

*** Technology Appraisal Center, Korea Technology Credit Guarantee Fund Busan 600-777

Abstract

Most of organic compounds discharged from industrial wastewater are treated by chemical oxidation, adsorption and biodegradable process. This process has been demanded a new advanced environmental wastewater treatment process. From this point of view, an electrochemical oxidation process using electrocatalysts has been developed for the destruction of organic compounds.

Through this study, a ruthenium oxide/iridium oxide supported on titanium expanded metal was fabricated by thermal decomposition method and its performance was excellent during this experiment

Keywords : Oxidation, lolor-titanium products, anodizing oxidation process.

1. 서 론

최근 다양한 화학공업의 발달과 더불어, 이들 공장에서 배출되고 있는 폐수는 업종에 따라 높은 유기물 농도를 나타내고 있을 뿐만 아니라, 그 구성 성분도 복잡 다양해지고 있다. 특히, 염료, 염색, 안료 및 식품 등의 화학공업 관련 공업체에서 배출되고 있는 폐수는 고농도의 유기물질을 함유하고 있을 뿐만 아니라 미생물의 성장에 유해하거나 미생물에 의

해 분해되더라도 그 속도가 매우 느린 난분해성 유기 물질을 함유하고 있어 이를 효과적으로 처리하기 위한 여러 가지 공법들이 연구 개발되고 있다. 특히 전기화학적 방법으로서 DSA (dimensionally stable anode) 형 촉매 전극을 이용한 산화 촉매의 사용은 그 동안 유기화학 분야에서 지속적인 연구가 이루어져 왔다는 점에서 환경 오염물질의 처리방식에 지대한 관심을 유발하고 있다.^{1,2)} 이러한 관심의 주된 이유는 산화물 전극 계면에서 반응하는 유기물질 사이

에 상호작용이 서로 다른 성질로 인하여 각기 다른 중간체와 새로운 반응 경로를 가질 수 있기 때문으로 알려져 있다.³⁾

산화물 전극표면에서 전기분해에 의한 유기화합물의 반응은 두 가지의 서로 다른 단계로 구별할 수 있다. 높은 전위에서는 분자의 직접적인 산화와 환원이 일어날 수 있다. 또한 수용액 중에서 수소와 산소가 발생하면서 전이금속 산화물의 표면에서 수많은 산화-환원 반응에 의한 전이가 일어나기 때문에 산화물의 표면에 있는 표면복합물에 의한 간접적인 전기 화학적 산화가 일어난다.⁴⁾ 이러한 기존의 산화물 전극으로 사용되는 백금계의 귀금속 원소는 높은 촉매능으로 인하여 많이 사용되고 있으나 높은 재료비로 인하여 점차 새로운 형태의 전극 개발이 요구되고 있다.

따라서 본 연구에서는 생물학적 공정의 효율을 극대화하기 위하여 기존의 전극재료인 백금전극에 필적할 수 있는 저가격과 고효율의 산화물계 전극재료의 개발과 백금계열의 금속원소를 사용하여 복합촉매를 제조하며 이에 따른 전기화학적 특성들을 연구하였다.

2. 실험방법

2.1 복합 촉매 전극의 제조

시편은 전극의 형태에 따른 전기화학적 특성을 평가하기 위해 Ti plate와 Ti mesh type의 두 종류 지지체를 이용하여 양극 복합 촉매 전극을 제조하였다. 준비한 시편은 먼저 Sandpaper #1000으로 표면을 polishing하여 산화물 및 불순물을 제거한 뒤 80°C에서 oxalic acid에 1시간 동안 침지시켜 에칭을 하였다. 그 후 증류수로 세척을 한 다음 Ti 지지체에 precursor로써 Ru, Ir 및 Pt등의 금속염화물등을 부착하여 550°C에서 30분간 열분해 등의 하소공정을 거쳐 활성 전극을 제조하였다. 특히 금속산화물을 부착시키는 열분해공정을 5회 반복하여 제조하였으며, 이때 열분해조건에 따라 나타나는 촉매

전극의 전기화학적 특성을 연구하여, 전기분해계에 적용하기 가장 좋은 양극복합촉매 전극을 살펴보았다.

2.2 복합 양극의 물리적 및 전기화학적 특성 조사

제조된 복합촉매전극인 양극의 표면 상태 및 물리적 특성을 조사하기 위하여 Scanning Electron Microscope (SEM), Atomic Force Microscope (AFM) 및 X Ray diffractor (XRD) 를 이용하였으며, 전극의 진 표면적은 전기화학적 분극 곡선을 이용하여 분석하였다.

그리고 제조된 복합전극들의 전기화학적 특성 실험은 그림 1과 같은 실험 장치를 이용하였으며, 그림 2는 전기화학 cell을 나타내었다. 작동 전극은 복합 촉매전극을, 상대전극은 백금망 및 기준전극은 포화 칼로멜 전극을 사용하였다. 전극의 진 표면적은 Randles-Sevcik 식을 사용하여 다음과 같이 계산하

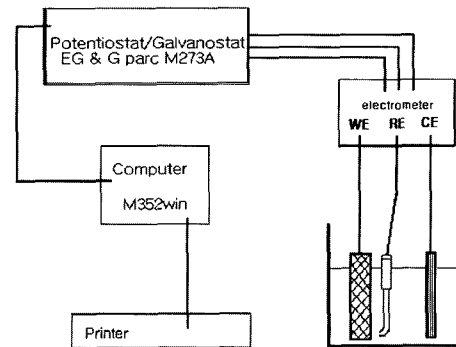


Fig. 1 Schematic diagram of electrochemical equipment and half cell

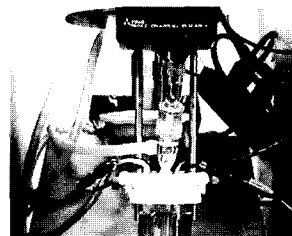


Fig. 2 Photograph of cell using the electrochemical analysis.

였다.

$$I_p = 269 n^{3/2} A D^{1/2} C^* v^{1/2}$$

여기서,

I_p : peak current (A), n : 반응에 참여한 전자의
 몰수 (Eq/mole), A : 전극 면적 (cm²)

D : 확산계수 (cm²/s), C^* : bulk 농도 (mole/L),
 v : scan rate (V/s)

3. 결과 및 고찰

3.1 복합 촉매 전극의 제조

표 1은 열증착 공정 전후의 Ti support에 증착되는 복합금속산화물 양의 변화를 나타낸 결과이다. 분석 결과 plate 보다 mesh 형태의 support가 복합산화물이 많이 부착되었으며 이는 mesh 형태의 support의 경우가 넓은 표면적을 보유하고 있기 때문에 복합금속 산화물의 양이 더 많은 것으로 생각된다.

Table 1. Weight variation of anodic complex electrodes.

support 형태	용액 조건	Sample ID	무게 변화 (g)
plate	Ru-Ir-Pt	1	▲ 0.0007
	Ru-Ir	2	▲ 0.0010
	Ru-Pt	3	▲ 0.0006
	Ru	4	▲ 0.0008
mesh	Ru-Ir-Pt	5	▲ 0.0046
	Ru-Ir	6	▲ 0.0056
	Ru-Pt	7	▲ 0.0055
	Ru	8	▲ 0.0037

그림 3은 실험에 사용된 복합산화물 실물 사진이다. 일반적으로 열증착법으로 제조된 Ti 계 복합산화물은 전극 표면이 어둡게 나타나는데 본 실험에서 제조된 전극의 경우도 검은 형태의 복합산화물이 형성되어 있음을 알 수 있었다. (3) 이에 대한 복합산화물은 다음 절의 XRD 분석을 통하여 자세하게 분석하였다.

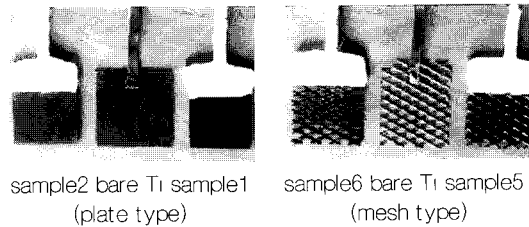


Fig. 3 Photographs for anodic complex electrodes

3.2 복합 촉매 전극의 물리적 특성

그림 4는 제조된 plate형 8개 복합전극의 표면을 주사전자현미경으로 분석한 결과이다.

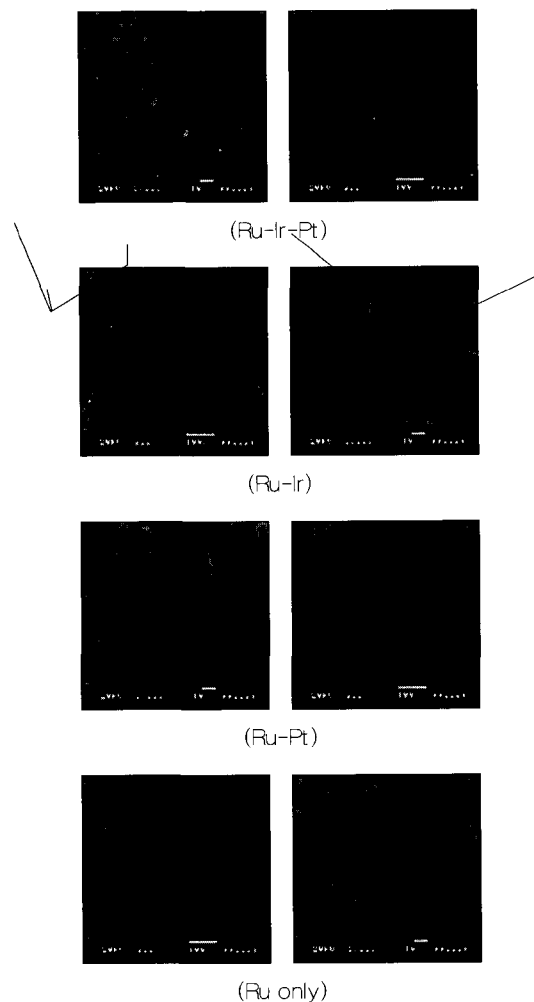


Fig. 4 SEM images of anodic complex electrodes for plate shape of Ti

그림 4와 같이 열 증착 방법으로 제조된 Ru-Ir의 복합 산화물전극의 표면에 다공성 균열이 발생한 것을 알 수 있다. 이러한 다공성 크랙들은 수차례 반복되는 열분해 과정에서 발생하는 것으로 판단되며, 특히 이러한 Ru-Ir 복합 산화물의 표면 특징 들은 전기 분해시의 반응 면적을 증가시키는 것으로 생각 된다.^{4,5)} Ru-Ir/Ti 복합 산화물 전극의 표면을 자세하게 조사하기 위하여 AFM을 이용하였으며, 조사된 사진을 그림 5에 나타내었다. 그림과 같이 복합

산화물 전극은 Ti 위에 치밀한 다공성의 구조를 나타내고 있으며, 열 증착시 전극 면적을 크게 해 주는 균열이 발견되었다. 이는 불용성 복합촉매전극이 유기 화합물과 접촉하는 접촉면을 증가시킬 수 있어 동일한 크기의 타 복합촉매전극 보다 분해효율이 좋을 것으로 추측된다.

그림 6은 Ru-Ir 복합산화물 전극의 XRD 분석 결과이다. 그림에서 보듯 RuO₂와, IrO₂, 및 TiO₂등이 복합적인 산화물 상태를 이루고 있음을 알 수 있었

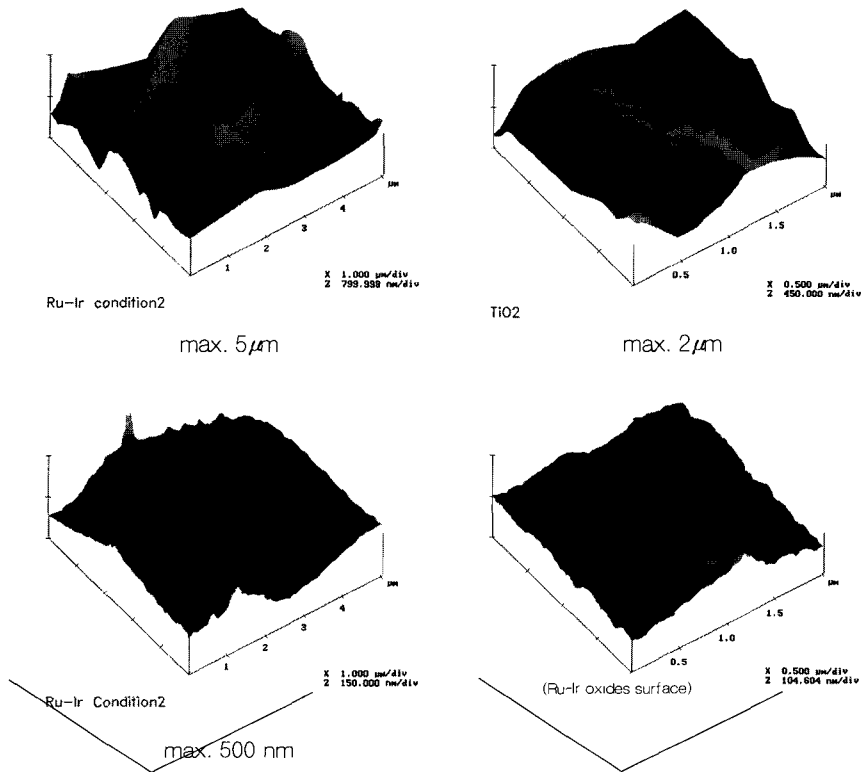
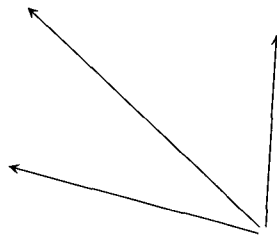


Fig. 5 SPM photographs of Ru-Ir oxides surface on Ti and of bare Ti



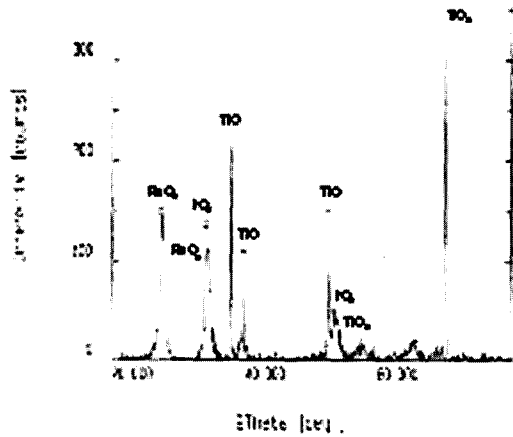


Fig. 6 X-ray diffraction pattern of Ru-Ir film coated on Ti plate

다. X-ray 분석결과 열 분해는 밀집된 산화물 층을 생성시킴을 관찰할 수 있었으며, 이러한 결정 구조는 하소 온도의 함수로 나타낸다고 잘 알려져 있다.⁵⁾ RuO₂는 Rutile의 결정구조를 갖으며, RuO_{2+x}를 안정화하기 위한 안정제를 첨가하여 혼합산화물을 형성하게 하는데, 여기에는 본 연구에 사용된 PtO₂, IrO₂ 및 TiO₂등의 rutile형태 산화물을 이용하여 위와 같은 결과를 얻었다.⁶⁾

3.3 복합 촉매 전극의 전기화학적 특성

본 실험에서는 제조된 전극들의 표면적 변화를 전기화학적 분석을 통해 살펴보았다.

그림 7은 Ferri/Ferro cyanide 용액에서 potentiostat를 이용하여 여러 가지 scan rate에 따라 I_p의 변화를 측정 한 cyclic voltammogram이다. 그림과 같이 전극들은 가역 반응을 보이며, plate 보다 mesh 형태의 복합전극이 current가 많이 흐름을 알 수 있으며, 이는 전극 제조 시 무게 변화로 측정된 값과 일치함을 알 수 있었다. 이것을 이용하여 제조된 각 전극의 면적을 계산한 결과 표 2과 같았다. 표의 결과로부터 mesh 형태가 면적이 컸으며, 특히 Ir 및 Pt가 첨가된 복합전극이 면적이 상대적으로 큰 것을 알 수 있다. 그러나 전극의 국부적인 진표면적

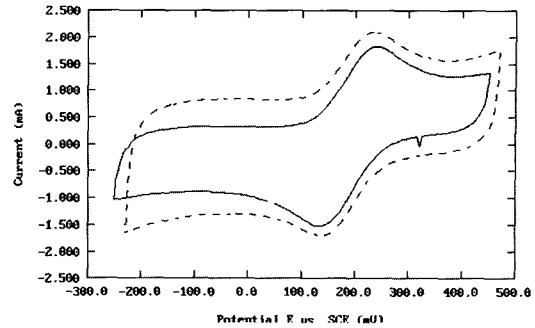


Fig. 7 Cyclic voltammogram of Ru-Ir film

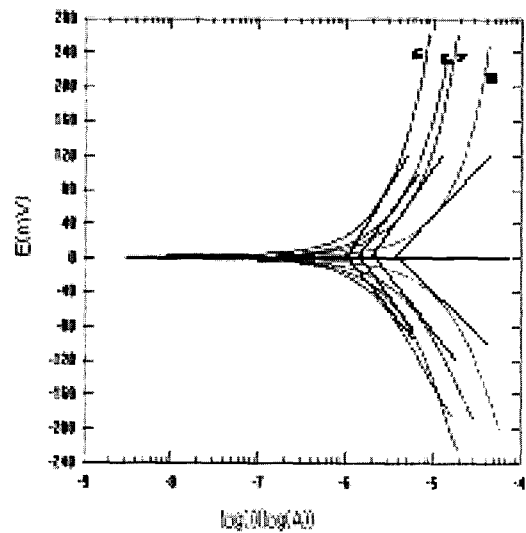


Fig. 8 Tafel polarization curves of mesh type electrodes

Table 2 The true area of anodic complex electrodes calculated by Randle-sevick equation.

sample ID			area (cm ²)
plate	1		9.458
	2		8.948
	3		9.252
	4		5.229
mesh	5		31.62
	6		33.39
	7		41.15
	8		26.12

은 Ir 및 Pt가 첨가된 복합촉매전극이 크지만, SEM 및 AFM으로 조사된 표면의 전반적인 상태는 Ru, 및 Ir이 첨가된 복합촉매전극의 많은 다공성 크랙들의 존재로 인하여 복합촉매 전극의 역할이 더욱 커질 것으로 기대된다.⁷⁾ 그러므로 Ru 과 Ir의 산화물을 Ti mesh 위에 열 증착 시킨 복합촉매 전극이 전기 분해 장치의 불용성 양극으로 사용하는 것이 가장 좋은 전기분해 효율을 나타내고, 긴 수명의 전극재료로써 적당할 것으로 판단되었다. 한편, 현재 복합촉매전극과 용액 계면에서의 전기화학 분극특성과 전극계면에 대한 반응 특성을 구하기 위하여 정전위 Tafel 분극 실험을 하였으며, 0.1N H₂SO₄용액에서 복합촉매 전극의 분극 특성을 연구를 하였다. 그림 8은 측정된 Tafel 분극 곡선의 자료이며, 그림 2의 실험장치를 이용하였다.

그림 8은 mesh형 복합촉매 전극(5,6,7 및 8)의 분극 특성이다. 그림에서 볼 수 있듯이 측정된 분극곡선에 외삽을 하여 비교한 결과 복합촉매전극 5번과 6번(Ru-Ir계/Ti)이 가장 작은 부식전류가 발생하였으며 산화반응의 Tafel 기울기는 거의 유사하였다. 이러한 차이는 전극의 진표면적, 표면 상태 및 Ru/Ir 산화물 조성의 영향 등이 복합적으로 작용한 것으로 생각된다.^{8,9)}

3. 4 전기분해법을 이용한 p-Chlorophenol의 분해 특성

그림 2의 실험장치와 3전극 전기분해 cell(WE : Ru-Ir/Ti mesh, CE: Pt mesh, RE: SCE)을 이용하여 전기분해 실험을 하였다. 용액은 100ppm p-chlorophenol 300mL를 사용하였고, 0.5A의 정전류 상태에서 3시간 동안 전류를 인가하면서 30분마다 시료를 5mL 채취하여 TOC 분석기를 이용하여 총 유기탄소와 IC를 이용하여 용액 중의 염소이온을 측정하였다. 그 결과 그림 9와 같이 분해시간에 따른 TOC 변화율을 얻을 수 있었으며, 그림 10과 같이 분해 시간에 따른 염소이온의 농도변화를 얻을 있었다. 그림 9와 그림10에서 나타난 것처럼 염소이온의 농도는 시간에 따라 증가하는 경향을 보였다. 이는 가해진 전기에너지는 p-chlorophenol의 염소기를 충분히 제거 시켰음을 의미한다. Ricardo A. Torres 등은 Pt 전극을 이용한 Cl⁻의 TOC의 분해 비율은 본 실험보다 다소 높은 30%정도로 나타난다고 보고하였다.¹²⁾ 이는 본 실험의 TOC 분해율에서 알 수 있듯이 3시간의 분해시간 동안 p-chlorophenol의 C-H 혹은 C=H 결합을 잘라서, 작은 분자 즉, CO₂ 혹은 CO₃²⁻등으로 완전히 변화시키지는 않은 것으로 판단되었다.^{10,11)} 이는 가해진 전하량이 유기화합물들

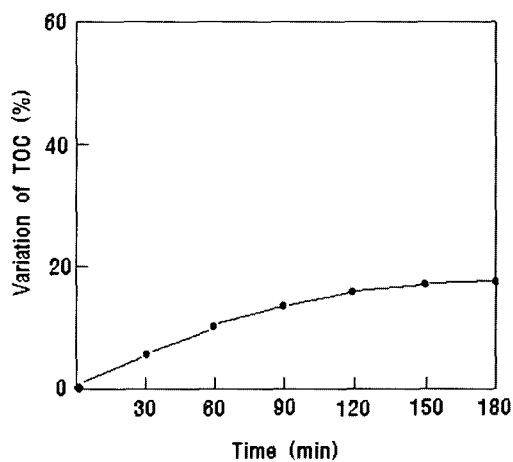


Fig. 9 Relation variation of TOC(%) and deposition time

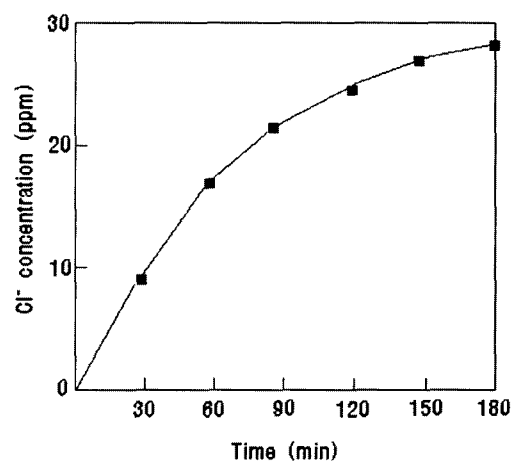


Fig. 10 Relation Cl⁻ concentration and deposition time

을 완전 산화 반응시키는데 부족하였거나, 양극 반응 면적이 작은 원인이 있는 것으로 판단되었다. 그렇다고 p-chlorophenol의 전기분해 반응이 거의 안 일어난 것이 아니고, p-chlorophenol은 양극 산화에 의하여 새로운 반응 중간체로 변화된 것으로 생각된다. 이러한 반응은 여러 학자들에 의하여 GC-MS등의 장비를 이용하여 Aromatic 화합물이 Aliphatic 화합물로 변화된 것이라고 규명한 바 있으며, 이는 분해가 어려운 방향족 화합물을 생분해성이 좋은 지방족 화합물로 바꾼 결과이기도 하다.^{13,14)}

4. 결 론

Ti 지지체에 Ru, Ir 및 Pt등의 산화물을 열 증착시킨 복합촉매전극을 이용한 난분해성 유기화합물의 전기분해 처리 장치에 대하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 복합촉매 양극은 Ti mesh의 지지체에 Ru+Ir 혼합산화물을 열 증착 조건으로 제조하는 것이 가장 좋았으며, 불용성, 대 면적 및 균일한 전극표면을 제조할 수 있었다.

2) 열증착법으로 제조된 Ru+Ir 혼합산화물 전극을 XRD로 분석한 결과 RuO₂와, IrO₂, 및 TiO₂등이 복합적인 산화물 상태를 이루고 있음을 알 수 있었다.

3) 열 증착 방법으로 제조된 Ru+Ir/Ti mesh형 복합 촉매전극을 양극으로하는 전기 분해장치로 난분해성 유기화합물인 p-chlorophenol을 전기분해한 결과, TOC변화율은 그다지 크지 않았으나, 탈 염소반응에 의하여 생성된 염소이온의 농도는 증가됨을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 1998-1999년 학술진흥재단의 연구비 지원에 의해서 수행된 것이며 이에 감사 드립니다.

accepted day : 2002.10.30
received day : 2002.12. 3

참고문헌

1. R. F. Savinell R. L Zeller III and J. A. Adams : J. Electrochem. Soc., 137 (1990) 489
2. S. Ardizzone M. Falciola and S. Trasatti : J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 1545
3. G. Jang, W and K. Rajeshwar : J. Electrochem. Soc., 134 (1987) 1830
4. T. V Valamova I. D. Belova R. R Shifrina B. Sh Galyamov Yu. E Roginskaya Yu. N. Zh. Venevtsev : Fiz. Khim., 64 (1990) 385
5. E. R Kotz and S. Stucki : J. Appl. Electrochem., 17 (1987) 1190
6. B. J Kennedy and A. W. Smith : J. Electronal. Chem., 293 (1990) 103
7. L. D Burke and O. J Murphy : J. Electronal. Chem., 101 (1979) 351
8. E. J. M. Sullivan J. R. White : J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 2576
9. E. R. Kotz and S. Stucki : J. Appl. Electrochem., 17 (1987) 1190
10. B. J. Kennedy A. W. Smith : J. Electronal. Chem., 293 (1990) 103
11. E. J. M. Sullivan and J. R. White : J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 2576
12. Ricardo A. Torres, Walter Torres, Paul Peringer and Cesar Pulgarin : J. Chemosphere., 50 (2003) 97
13. K. Asokan and V. Krishnan : Bull Electrochem., 4 (1988) 827
14. S. Cosnier A. Deronzier and J.C. Mouter : Inorg. Chem., 27 (1988) 2390