HWAHAK KONGHAK Vol. 28, No. 3, June, pp. 279-284
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

DSA 전극의 산성용액에서의 양극산소발생

김형선 · 조병원 · 윤경석

한국과학기술연구원 전기화학실
(1989년 10월 4일 접수, 1990년 4월 13일 채택)

The Anodic Evolution of Oxygen on DSA Electrodes in Acid Solutions

Hyung-Sun Kim, Byung-Won Cho and Kyung-Suk Yun

Electrochemistry Lab., KIST
(Received 4 October 1989; accepted 13 April 1990)

요 약

산소 과전압을 줄이기 위하여 RuO_2, IrO_2, MnO_2를 다공성 티타늄판에 형성시킨 DSA(Dimensionally Stable Anode)를 제조하여 산화물 특성, 양극 분극특성, 전극경시 변화, 아연전착 양상 등을 조사하였다. RuO_2, IrO_2, MnO_2의 결정형태, 표면조성 및 열적 특성을 XRD, ESCA, DTA로 조사하였다. 안정제로 IrO_2를 혼합한 RuO_2-IrO_2/Ti 전극이 전해특성 및 안정성이 우수하게 나타났으며 납전극에 비하여 약 450 mV의 소극성 효과를 기할 수 있었다.

Abstract — DSA(Dimensionally Stable Anode) electrodes for reducing oxygen overvoltage were prepared by forming RuO_2, IrO_2 and MnO_2 on perforated titanium plate and their anodic polarization characteristics, life time of electrodes and surface morphology of zinc electrodeposits were investigated in acid solutions. The crystal structure, surface composition and thermal property of oxides were investigated by XRD, ESCA and DTA.

The RuO_2-IrO_2/Ti electrode formed by mixing IrO_2 as stabilizer showed good in electrolysis property and stability and the depolarization effect of this electrode was about 450 mV compared with lead electrode.

1. 서 론

수용액 및 금속전해석출 반응에 있어서 양극에서 일어나는 산소발생 반응은 과전압이 상당히 높기 때문에 막대한 에너지소모의 주원인이 되고 있는데 근래에 이르러 이러한 산소과전압이 낮은 전극이 개발되고 있다[1-5].

DSA(Dimensionally Stable Anode)에 대한 연구는 1967년 이래로 최근 20년간 전기화학분야에서 다방면으로 이루어지고 있는 실정이다. 특히 염수전해산업에서는 거의 양극을 DSA 전극으로 대체되고 있으며 조만간 금속전해석출산업 및 유기전해합성에도 DSA의 상용화가 기대되고 있다. 전보에서는 이미 납표면위에 코발트 염을 피복하여 Spinel type의 산화코발트 전극에 대한 특성을 연구한 바 있으나[6] 전극의 안정성 및 소극성 효과가 Rutile type의 DSA 전극에 비해 현저히 낮기 때문에 상용화하기에는 문제점이 많았다. DSA는 일반적으로 내식성이 강한 티타늄판을 소지로 하여 여러 가지 귀금속염을 피복시킨 후 일정온도에서 열처리하여 만든다. 근래에는 전극피막의 안정성 및 전극면적을 극대화하기 위하여 티타늄 스폰지(직경 600-1,200 μm)를 소지로 하여 이를 활성화시킨 후 납

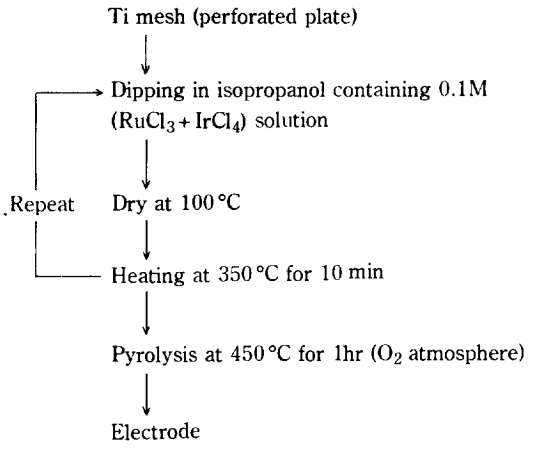


Fig. 1. Procedures for preparation of 70/30 mol% RuO_2-IrO_2/Ti mesh DSA.

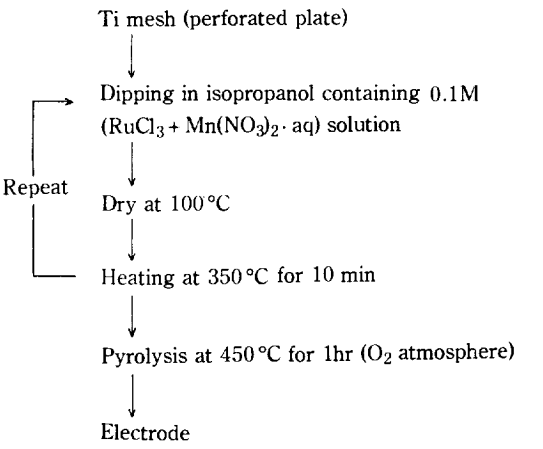


Fig. 2. Procedures for preparation of 50/50 mol% RuO_2-MnO_2/Ti mesh DSA.

표면 위에 적재하는 방법과 팽창(expanded) 혹은 다공성티타늄판상에 혼합산화물을 형성하는 방법이 개발되고 있다. 혼합산화물의 특성은 소지의 전처리, 피복용액의 조성, 전극의 열처리온도 등에 크게 영향을 받으며 이같은 변수의 적절한 선정이 전극의 기계적, 화학적 안정성을 향상시키는 동시에 전극의 수명을 연장케 하는 조건이 되고 있다. 본 연구에서는 $RuCl_3 \cdot 3H_2O$, $IrCl_4$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$를 이소프로필알콜 용매에 여러 가지 비율로 혼합하여 다공성티타늄판상에 피복한 다음 이를 열처리하여 촉매전극을 만들어 산성용액 및 아연 전해용액에서의 전극특성을 연구하였다.

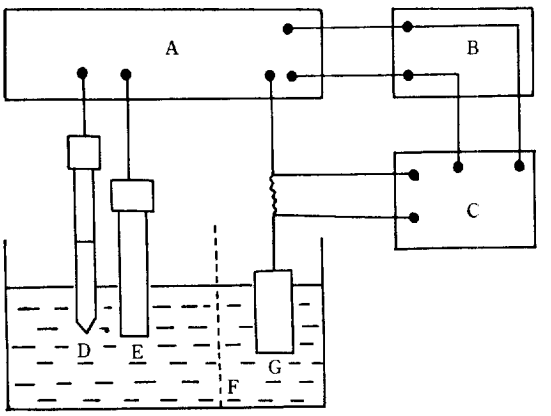
2. 실 험

2-1. DSA 제조

본 실험에 사용된 DSA는 모두 열분해 방법에 의하여 만들었다. 사용된 소지는 다공성티타늄판으로, 이를 90℃의 10% 옥살산욕에서 30분간 엣칭한 후 이소프로필알콜에 해당 금속염이 용해된 액에 티타늄판을 침적시킨 다음 알콜을 날리고 또 침적시키는 조작을 하였다. 전기화학적 촉매역할을 할 수 있는 산화층을 얻기 위해서 침적횟수를 반복 실시하여 피복하였다. 피복과정은 약 350℃로 예열된 상태에서 10분간 방치하고 다시 냉각하여 피복하였다. 일단의 피복과정이 끝나면 최종적으로 450℃ 산소분위기하에서 1시간 동안 열처리하였다. 각각의 DSA 제조과정은 Fig. 1, 2와 같다.

2-2. 실험장치

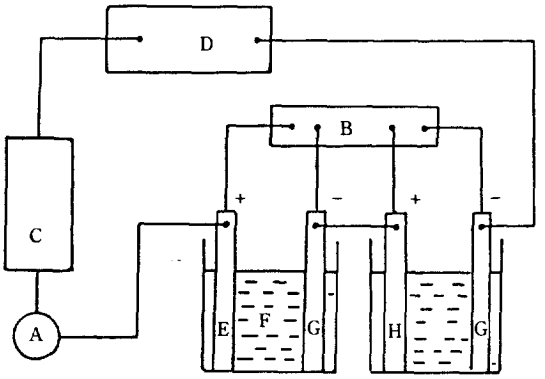
본 실험에 사용된 실험장치는 다음과 같다. Fig. 3



A: Potentiostat/Galvanostat
B: Programmer
C: X-Y Recorder
D: Reference electrode (SCE)
E: Working electrode
F: Membrane
G: Counter electrode

Fig. 3. Experimental apparatus for investigation of potential-current characteristics.

은 DSA 전극의 전위-전류특성조사 실험장치로써 양이온교환격막(K301, Asahi Chemical Co.)으로 분리된 3전극 전해조를 사용하였다. 작업전극으로는 납전극(노출면적 : 2 cm^2), DSA 전극(노출면적 : 2 cm^2) 등을 사용하였으며 상대전극으로는 백금망전극을 사용하였다. 양극의 전위변화는 제3의 전극인 포화칼로멜전극(SCE)을 기준전극으로 하여 PAR 173 Potentiostat/Galvanostat와 PAR 175 Universal Programmer를 사용하여 변화시켰으며 전위-전류분극 곡선은 9002A X-Y recorder를 사용하여 기록하였다. Fig. 4는 DSA와 납전극간의 전해특성 비교실험을 위한 회



A: Ammeter
B: Strip chart recorder
C: Coulometer
D: D.C. power supply
E: Catalytic electrode
F: Cell
G: Al electrode
H: Pb electrode

Fig. 4. Experimental apparatus for batch electrolysis process.

분식 전해공정 장치이다. 회분식 전해공정은 전류 및 전하량을 정확히 측정하기 위하여 각각 Ammeter(Yokokawa Electric 18-YEW-41)와 Coulometer(Hokuto Denko LTD, HF201)를 D.C. Power Supply에 직렬로 연결하여 사용하였다. 전해조의 전해전압은 각각 Chart Recorder(Pantos, unicorder U-228)로 기록하였으며 양극전위는 포화칼로멜 전극을 이용하여 1시간 간격으로 Digital Multimeter(SOAR 5025)로 측정하였다. DSA 전해조와 납전극 전해조간은 직렬로 연결하여 같은 전류밀도하에서 동시에 실험하였으며 사용된 아연 전해액(Table 3 참조)과 전해시간은 각각 동일하게 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. RuO_2의 특성

Table 1은 소성온도에 따른 RuO_2의 열적 특성을

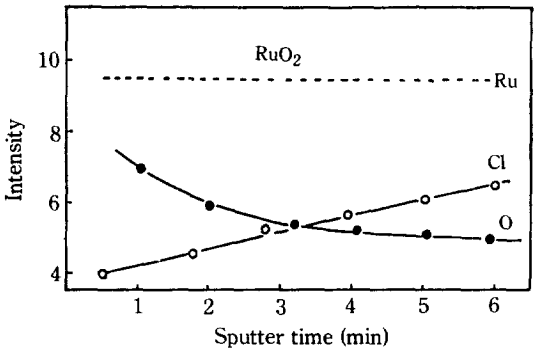


Fig. 5. Depth profile of RuO_2 obtained by analysis with ESCA.

나타낸 것이다. Table에서 보는 바와 같이 90-210℃에서 형성된 산화물 형태는 수화물이 붙은 무정형 상태로써 전기저항이 상당히 크게 나타나고 있다. 700-900℃에서 형성된 산화물 형태는 완전한 RuO_2산화물 형태를 갖고 있기 때문에 안정성은 다소 크다고 볼 수 있으나 300-600℃에서 형성된 산화물보다는 전기저항이 크게 나타나고 있기 때문에 촉매전극으로서의 활성도(전기저항 증가로 인한 촉매효과 감소)가 떨어진다. 450℃에서 최종 열처리된 DSA의 경우는 RuO_{2+a}를 안정화하기 위한 안정제를 첨가하여 혼합산화물을 형성하는 것이 바람직한데 일반적으로 RuO_2와 같은 결정구조를 갖는 Rutile 형태, 즉 β-MnO_2, PtO_2, IrO_2, TiO_2 등의 산화물이 많이 사용되고 있다[7-9].

한편, $RuCl_3 \cdot 3H_2O$의 열처리에 의해 제조된 RuO_2의 격자(lattice)에는 Cl이 존재할 가능성이 있으며 산소격자내에 Cl이 존재하면 Ru^{3+}유출을 유발하게 된다. 따라서 이 경우에 $RuOCl \cdot RuO_2$형태의 산화물을 생각할 수 있는데 이것은 Fig. 5에 나타난 바와 같이 산화물층내에서 소지금속쪽으로 갈수록 Cl의 양이 산소보다 많아짐에 따라 더 많이 존재할 것으로 사료된다.

Table 1. Summary of observed properties of ruthenium dioxide treated at different temperature

Temperature (°C)	Colour	XRD patterns	Electrical resistivity ($\Omega \cdot$cm)	Probable composition
90-210	black	amorphous pattern	10^{-1}–10^{-2}	$RuO_{2+a} \cdot XH_2O$
300-600	black	diffuse pattern	2×10^{-3}	RuO_{2+a}
700-900	blue black	sharp pattern	7×10^{-3}	RuO_2

^{a}: Stoichiometric defect

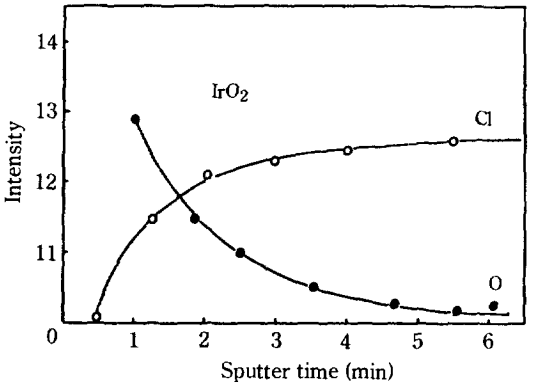


Fig. 6. Depth profile of IrO_2 obtained by analysis with ESCA.

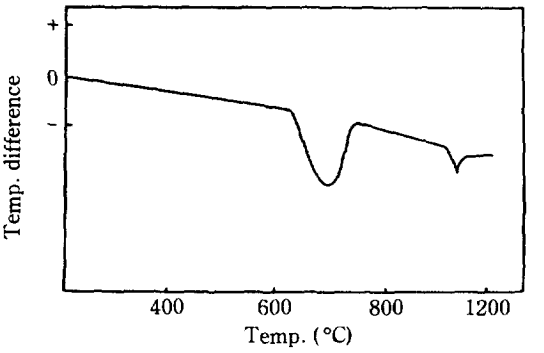


Fig. 7. DTA curve of β_1-MnO_2.

3-2. IrO_2의 특성

Fig. 6은 $IrCl_4$를 450℃에서 열처리하여 생성된 IrO_2층내의 성분분석을 나타낸 것이다. RuO_2의 층분석과 같이 산화층내에 Cl이 존재하고 있으며 산화층 표면에서는 산소에 대한 Cl의 비가 RuO_2층보다 상대적으로 작으나 소지금속쪽으로 갈수록 Cl에 대한 비가 더 크게 나타나고 있다. 열분해에 의해 제조된 IrO_2는 RuO_2보다 비교적 Tafel Slope 및 과전압이 크나 산성용액에서의 안정도가 크기 때문에 공업적으로 많이 사용되고 있다. 열분해 방법으로 생성된 IrO_2의 산성용액에서의 Tafel Slope는 0.056 V이며 알칼리용액에서의 값은 0.04 V-0.05 V로 보고되고 있다[10].

3-3. MnO_2의 특성

$Mn(NO_3)_2$·aq를 450℃에서 열처리하여 생성한 MnO_2는 β-MnO_2 구조를 갖는다[1].

Fig. 7은 β-MnO_2의 DTA 결과를 나타낸 것으로써 두 개의 흡열반응 Peak 즉, MnO_2의 650℃에서 Mn_2O_3로의 전환과 Mn_2O_3의 1,000℃에서 Mn_3O_4로의 전환을 나타내고 있다.

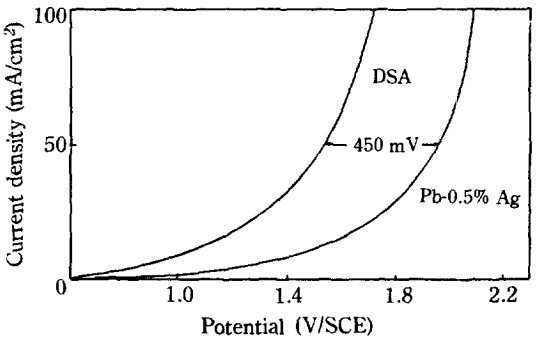


Fig. 8. I-V curves of DSA and Pb electrode in 1.5MH_2SO_4 (Scan rate: 5 mV/sec).

Table 2. Characteristics of 70/30 mol% RuO_2-IrO_2/Ti DSA (bath: 500 ml, cathode: 16 cm^2 Al)

Electrolysis time (hr)	Cell voltage (V)	Anodic potential (V/SCE)	Current effi. (%)
20	2.93	1.44	92.1
*38	2.90	1.42	87.5
52	2.92	1.43	91.3
68	2.94	1.45	90.7
110	2.95	1.45	91.2
152	2.97	1.48	91.4
173	2.98	1.49	91.7
191	2.99	1.50	93.9
218	3.00	1.51	92.6

*아연농도 감소효과로 인한 수치감소

β-MnO_2 자체가 티타늄이나 백금표면 등에 쉽게 도포되지 않기 때문에 MnO_2 자체로써의 안정도는 낮으나 RuO_2와 혼합된 혼합산화물 형태로써 기계적 안정도를 증가시킬 수 있고 활성도 또한 티타늄 표면에 MnO_2가 형성된 것보다는 양호할 것으로 추정된다.

3-4. 양극 분극특성

Fig. 8은 1.5 M 황산용액에서의 납전극과 DSA의 양극 분극특성 곡선을 나타낸 것으로 산소발생이 시작되는 전위는 DSA가 납전극보다 빠르게 나타나고 있으며 특히 50 mA/cm^2의 전류밀도에서는 약 450 mV의 소극성 효과가 나타났다.

3-5. 전극경시변화

70/30 mol% RuO_2·IrO_2/perforated Ti plate(이하 Ti mesh) 전극에 대한 경시변화를 고농도 아연욕에서 실시한 결과 Table 2와 같이 나타났다.

Table 3. Results of industrial electrolyte analysis

Component	Concentration (g/l)
Zn	130.00
H_2SO_4	159.89
Mn	15.01
MgO	8.39
NH_3	3.06
Co	0.35×10^{-3}
Fe	5.82×10^{-3}
Cl	0.35-0.5

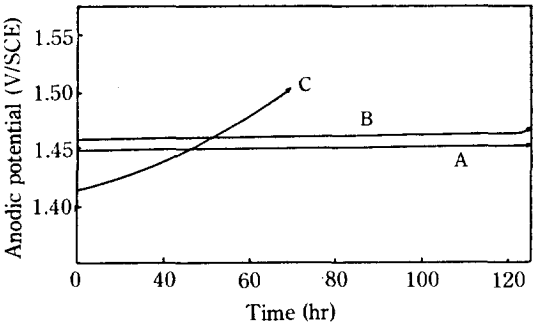


Fig. 9. Variation of anodic potential in the electrolysis of zinc electrolyte on DSA electrodes (i=40 mA/cm², A; 70/30 mol% RuO_2-IrO_2/Ti mesh, B; 50/50 mol% RuO_2-MnO_2/Ti mesh, C; RuO_2/Ti mesh).

전해는 40 mA/cm²하에서 상온조건으로 하여 회분식 공정으로 1회 전해에 약 16시간 이상씩 실시하였다. Table 2에서 보는 바와 같이 전해시간에 따라 전해전압 및 양극전위는 점차로 증가추세를 보였다. 이같은 원인은 Table 3에서 보는 바와 같이 아연욕에 다량 포함되어 있는 Mn(14-15g/*l*)의 양극전착으로 전극이 오염되어 전극의 활성도가 저하되었기 때문인 것으로 사료된다. 50/50 mol% RuO_2-MnO_2/Ti mesh 전극과 70/30 mol% RuO_2·IrO_2/Ti mesh 전극, RuO_2/Ti mesh 전극에 대한 경시변화를 전술한 회분식 전해공정 조건하에서 실시한 결과 Fig. 9와 같이 나타났다. 전위 상승속도는 그림에서 보는 바와 같이 70/30 mol% RuO_2-IrO_2/Ti mesh 전극이 가장 안정한 경향을 나타내는 것을 알 수 있다. 이같은 현상은 전극표면에 γ-MnO_2 전착현상 이외에 촉매의 용해로 인한 전압상승으로 볼 수 있는데 안정제로 사용된 β-MnO_2는 IrO_2보다는 RuO_2의 용해를 용이하게 하여 RuO_2 분해

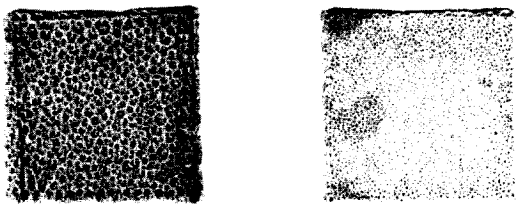


Photo 1. Surface morphology of electrodeposited zinc formed by RuO_2/Ti mesh (a) and 50/50 mol% RuO_2-MnO_2/Ti mesh (b).

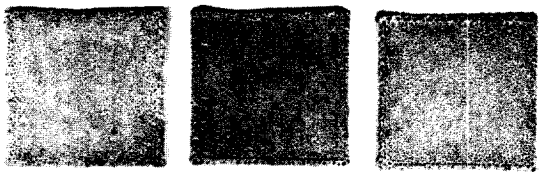


Photo 2. Surface morphology of electrodeposited zinc formed by 80/20 mol% RuO_2-IrO_2/Ti mesh (a) 70/30 mol% RuO_2-IrO_2/Ti mesh (b) and Pb-0.75 wt% Ag electrode (c).

로 인한 양극전위 상승속도가 증가하는 것으로 추정된다. 순수한 RuO_2/Ti mesh 전극의 경우에는 전해시간에 따른 양극전위변화 즉 양극전위 상승속도가 훨씬 빨라지고 있으며 양극전위 상승속도가 증가하게 되면 전해액내에 Ru 이온이 많이 존재하게 된다. 전해액내에 Ru 이온은 불순물로써 작용하게 되고 이것은 결국 전착된 아연에 부식을 유발하는 원인이 된다.

3-6. 아연전착

Photo 1은 RuO_2/Ti mesh 전극과 50/50 mol% RuO_2-MnO_2/Ti mesh 전극에 대하여, Photo 2는 RuO_2·IrO_2/Ti mesh 전극과 납전극에 대하여 각각 회분식 전해실험으로 40 mA/cm² 전류밀도에서 16시간 전해한 후의 Al 음극판에 전착된 아연표면 양상을 나타낸 것이다. 사진에서 보는 바와 같이 순수한 RuO_2 전극은 아연전착과정에서 수소가스의 발생으로 인해 상당한 dendrite 현상을 보이고 있고 MnO_2가 첨가된 전극의 경우에는 이와 같은 현상이 줄어들고 있으며 IrO_2가 첨가된 전극에는 양호한 전착양상을 나타내고 있다. 따라서 아연전착양상의 관점에서 볼 때 IrO_2는 MnO_2보다 RuO_2전극에 대해서는 안정성이 더 크게 작용하는 것으로 사료된다.

4. 결 론

1. 열분해법으로 생성된 RuO_2, IrO_2는 소지금속쪽으로 갈수록 Cl의 양이 산소보다 많아졌다.

2. RuO_2는 안정화되기 위하여 β-MnO_2, IrO_2, TiO_2와 혼합산화물을 형성하여야 한다.

3. MnO_2 자체는 기계적 안정도가 낮으나 RuO_2와 혼합산화물을 형성하면 안정도가 향상된다.

4. DSA 전극은 납전극에 비하여 전류밀도 50 mA/cm²하에서 약 450 mV의 소극성 효과를 나타냈다.

5. RuO_2/Ti 전극에 대하여 안정제로써 사용된 IrO_2가 MnO_2보다 더 양호한 안정성을 나타내었다.

6. 아연전착양상을 보면 RuO_2/Ti 전극에서는 dendrite 현상이 나타났고, MnO_2가 첨가된 전극에서는 그 정도가 줄어들었으나 IrO_2가 첨가된 전극에서는 양호한 아연전착양상을 나타내었다.

REFERENCES

1. Trasatti, S.: "Electrodes of Conductive Mettallic Oxides", Elsevier, Amsterdam (1980).
2. Coulter, M.O.: "Modern Chlor-Alkali Technology", Ellis Horwood, London (1980).
3. Iwakura, C., Hirao, K. and Tamura, H.: *Electrochemical Acta,* **23,** 329 (1977).
4. Angelinetta, G. and Trasatti, S.: *J. Electroanal. Chem.*, **214,** 535 (1986).
5. Loutzy, R.O. and Leroy, R.L.: *J. Appl. Electrochemistry,* **8,** 549 (1978).
6. Kim, H.S., Cho, B.W. and Yun, K.S.: *HWAHAK KONGHAK,* **26**(3), 272 (1988).
7. Kokouline, D.V. and Bunakava, L.V.: *J. Electroanal. Chem.*, **164,** 377 (1984).
8. Iwakura, C., Fukuda, K. and Tamura, H.: *Electrochim. Acta*, **21,** 501 (1976).
9. Iwakura, C., Fukuda, K. and Tamura, H.: *Denki Kagaku,* **45,** 135 (1977).
10. Gotlesfeld, S. and Srinivasan, S.: *J. Electroanal. Chem.*, **86,** 89 (1978).