

## 티타늄지지체에 $\beta$ - $\text{PbO}_2$ 의 전착 및 성능에 관한 Cyclic Voltammograms

김재관 · 이충영\* · 남종우

인하대학교 화학공학과  
\*인하공업전문대학 공업화학과  
(1993년 4월 13일 접수, 1993년 9월 21일 채택)

### Cyclic Voltammograms for the Electrodeposition of $\beta$ - $\text{PbO}_2$ on the Titanium Substrate and its Performances

Jae Kwan Kim, Chung Young Lee\* and Chong Woo Nam

Department of Chemical Engineering, Inha University  
\*Department of Industrial Chemistry, Inha Technical Junior College  
(Received 13 April 1993; accepted 21 September 1993)

#### 요 약

티타늄지지체상에 산소과전압이 크고 소모성이 적은  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ 의 전착에 대한 기초연구로서 최적 전착조건과 전극특성을 cyclic voltammograms에 의하여 검토하였다. 전착조건이 1.0 M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , pH 2.2-3.0, 60°C, 양극 전위가 1.50-1.65 V vs. SCE일 경우 최적임을 알았다.  $\text{PbO}_2$  전착반응은 반응속도가 증가할수록 결정크기가 커지고 산소과전압이 높아지는 확산지배인 반응이었다. 본 실험에 사용한 산과 유기첨가제들중  $\text{HClO}_4$  지지전해질에 sodium lauryl sulfate를 첨가할 때 산소과전압이 가장 높은  $\text{PbO}_2$ 가 전착되었다. 위와 같은 최적 전착조건에서 티타늄마드래스에 전착시킨 이산화납전극을 염소산나트륨으로부터 과염소산나트륨 전해제조에 활용하여 전극성능과 내구성을 검토하였다.  $\text{HClO}_4$  지지전해질에 sodium lauryl sulfate를 첨가하여 전착한  $\text{PbO}_2$  전극이 가장 높은 전류효율과 내구성을 가짐을 확인하였다.

**Abstract**—As a basic study on the electrodeposition of  $\text{PbO}_2$  with high oxygen overvoltage and less consumption on a titanium substrate, the optimal electrodeposition conditions and electrode characteristics were investigated by cyclic voltammograms. It was observed that the electrodeposition condition was optimal at 1.0 M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , pH 2.2-3.0, 60°C, and anode potential, 1.50-1.65 V vs. SCE. The  $\text{PbO}_2$  electrodeposition reaction was the diffusion controlled reaction that the faster the electrodeposition rate, the larger the grains size and the higher the oxygen overvoltage. Among various acids and organic additives used in this experiment,  $\text{PbO}_2$  with a high oxygen overvoltage was electrodeposited when sodium lauryl sulfate was added in  $\text{HClO}_4$  supporting electrolyte. Electrode performance and durability for the electrolytic preparation of sodium perchlorate from sodium chlorate with using lead dioxide electrodes electrodeposited on a titanium madras at above optimal electrodeposition conditions have been investigated. It was ascertained that the  $\text{PbO}_2$  electrode electrodeposited by adding sodium lauryl sulfate in  $\text{HClO}_4$  supporting electrolyte have the highest current efficiency and durability.

## 1. 서 론

최근에  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  등 이들 복합산화물을 주성분으로 한 금속산화물 전극에 관하여 연구되고 있다[1, 2]. 금속산화물을 지지체에 입히는 과정은 해당하는 금속염용액을 전극에 바른 뒤 적당한 온도에서 열분해(thermaldecomposition)하는 방법과 지지체에 전착(electrodeposition)하는 방법이 있는데 후자의 경우가 한결 부착력이 큰 것으로 알려져 있다. 그 중 이산화납은 양극재료로서 낮은 전기저항, 불용성, 높은 산소과전압 및 경제성 등의 장점을 지니고 있다. 질산납 수용액중에서 비화학량론적인 화합물(nonstoichiometric compound)  $\text{PbO}_x$  ( $1.9 < x < 2.0$ )로서 양극에 전해 석출되면서 형성된 결정결합이 양극 산소전달반응 과정에 촉매로 작용한다고 보고되어 있다[3, 4]. 이산화납은 전착조건에 따라  $\alpha$  및  $\beta$ 형 결정 이성체가 석출되는데 사방정계(orthorhombic)구조의  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ 는 알칼리성 전해액에서 석출되고 정방정계(tetragonal)구조의  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ 는 산성전해액에서 석출되며 이들중 양극재료용 전극으로는 산소과전압이 높은  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ 가 유용하다[5, 6].

종래에는 카본, 흑연, 스테인레스 스틸 등의 지지체에 이산화납을 전착하는 보고가 있는데 이들은 실용적인 면에서 전선접속이 어려우며, 또한 사용중 전착층의 탈리현상이 발생되었을 때 지지체가 쉽게 부식되어 전극으로서의 수명이 짧은 결함을 지니고 있다. 이와 같은 결함을 개선하기 위해 부동태금속인 티타늄을 지지체로 한 이산화납 전착에 대한 연구가 진행되고 있으며 질산납 수용액중에서 티타늄을 전착용 지지체로 사용할 경우 pH 1 이하의 강산성에서는 티타늄 표면에  $\text{TiO}_2$ 가 먼저 형성되므로 양극전위를 2.0 V vs. SCE 이상으로 유지해야만 표면의  $\text{TiO}_2$ 가 용출되면서  $\text{PbO}_2$ 가 전착된다. 또한 질산납의 농도를 높이고 전해액의 pH를 4.2-4.5 정도로 유지시켜야만 티타늄상에 이산화납 전착이 용이하게 되는 것으로 보고되어 있다[7].

전착시 첨가제는 석출되는 이산화납의 결정구조에 영향을 주어 전극특성이 변하게 된다고 알려져 있다[8]. 첨가제들에 의해서 이산화납의 결정표면형태가 달라지는 원인중의 하나는 첨가제의 표면흡착에 기인하며, 이산화납의 촉매활성은 전착층의 빈격자점, 전위(dislocation), 격자결함 등의 존재에 의해 향상되는데 이들은 흡착에 필요한 각기 다른 자유에너지 갖는 흡착사이트 유도 및 흡착공간을 만드는 역할을 한다고 보고되어 있다[9]. 그러나 유기첨가제 및 고분자물질과 같은 거대분자의 흡착에는 한 사이트이상에서 흡착이 일어나므로 적당한 흡착공간을 요구하며 전극표면에 흡착되었다가

탈착시 공간점유율에 따라 결정구조가 달라지기 때문에 원하는 결정을 얻기 위해서는 적당한 첨가제의 선택이 중요하다.

따라서 본 연구에서는 이산화납 전착용 전해액의 액성 및 각종 첨가제에 따른 전착속도와 전착층의 산소과전압의 크기에 미치는 영향을 cyclic voltammograms에 의하여 검토하였다. 또한 실용적인 면에서 내식성이 크고 전선접속이 용이한 티타늄 금속지지체에  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ 의 효율적인 전해석출을 위한 최적 전착조건과 실제로 전해용 전극으로 활용할 때의 전착시 첨가제가 미치는 영향을 검토하였다. 각종 전해액중에서 전착속도 및 산소과전압의 크기를 측정하여 전착시 전착반응의 속도가 전착층의 산소과전압에 미치는 영향을 비교하였으며, 마드래스형 티타늄금속 지지체에 이산화납을 전착시켜 매크로전해에 의한 전극의 성능과 내구성 등을 관찰하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2-1. 시약 및 티타늄지지체의 전처리

본 실험에서 사용한  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 는 Aldrich 제 일급시약이었으며, 각종 산은 Junsei 또는 Merck 제, 유기첨가제와  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{NaF}$ 는 Hayashi 또는 Wako 제 특급시약이었다. 전착지지체용 티타늄은 Aldrich제로 순도 99.7%의 직경 1.64 mm인 로드를 적당한 크기로 절단한 후 구리선으로 연결하여 사용하였으며, 매크로 전해용 티타늄은 공간을 60%, 두께 1.2 mm인 마드래스를  $2.5 \times 4$  cm 크기로 절단하여 사용하였다.

CV 측정에 사용한 티타늄로드는 320-grit paper strips로 연마시킨 후 trichloroethylene에 하루정도 침적시켜 탈지한 다음 3% HF중에서 3분간, 80°C의 황산중에서 20분간 앳칭한 후 80°C의 10% 옥살산에 담그어 놓았다. 이와 같이 전처리된 티타늄은  $\text{TiO}_2$ 의 형성을 최소화하기 위해 전처리후 즉시 실험에 사용하였다. 매크로전해용  $\text{PbO}_2$  전착에 사용한 티타늄은 마드래스로 같은 방법으로 전처리하여 사용하였다.

### 2-2. Cyclic voltammogram 측정

Cyclic voltammogram(이하 CV라 칭함)은 포화칼로멜전극(Saturated Calomel Electrode)을 기준전극으로 사용하여 측정하였으며, 액간저항으로 인한 전압강하를 최소화하기 위해 Luggin capillary를 작동전극에 최대한 근접시켰다.  $\text{PbO}_2$  전착시 CV 측정은 0.0-1.8 V 사이에서 측정하였으며, 산소과전압을 검토하기 위한 CV 측정은 각 전착조건에서 전착한 이산화납전극을 이용하여 1.0 M KOH의 지지전해질에서 1.4-1.8 V 전위 주사범위를

설정하여 25°C의 항온조에서 수행하였다.

### 2-3. 매크로전해

이산화납전극은 여러 가지 전해반응용 양극으로 널리 이용되고 있지만 Udupa 등[10]은 과염소산나트륨을 전해에 의하여 제조할 경우 염소산나트륨수용액에 NaF를 첨가하여 전해하면 좋은 전류효율을 얻었다고 보고한 바 있다. 본 연구에서는 이를 참고하여 각 전착조건에서 제작한 PbO<sub>2</sub>를 양극으로, 18-8 stainless steel을 음극으로 설치한 다음, 30°C의 500 g/l NaClO<sub>3</sub> 전해액에 NaF를 2 g/l의 농도로 첨가하여 30 A/dm<sup>2</sup> 전류밀도로 약 1파라데이의 전기량이 흐를 때까지 전해하여 이산화납전극의 성능과 내구성을 검토하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 질산납농도의 영향

티타늄상에 이산화납의 전착시 질산납의 농도가 미치는 영향을 검토하기 위하여 25°C, 1.0 M HClO<sub>4</sub>를 지지 전해질로 한 0.01, 0.1 및 1.0 M의 질산납 수용액중에서 이산화납 전착에 대한 CV를 측정하여 Fig. 1에 도시하였다. 질산납의 농도가 아주 낮은 0.01 M의 경우에는 산소발생으로 보이는 1.8 V 부근에서의 전류상승 이외에는 PbO<sub>2</sub> 생성에 해당될 수 있는 피크전류가 별도로 나타나지 않았으며 실제로 여러번 전위주사를 반복시켰을 경우 전극표면이 백색으로 변화하는 것이 육안으로 관찰되었는데 이는 질산납의 농도가 매우 낮아 이산화납 대신 TiO<sub>2</sub>가 생성되는 것으로 추정된다. 0.1 M 및 1.0 M의 질산납에서는 1.4 V와 1.62 V에서 두 개의 피크 전류가 나타나는데 이들 피크는 각각 다음의 (2) 및 (3)반응에 해당하는 산화 피크로 생각되며 1.8 V에서 전위주사 반전시 1.0-1.1 V 부근에서 나타나는 환원피크는 반응 (2)와 (3)의 역반응에 해당하는 환원전류로 생각된다. 제 2 피크전위 E<sub>p2</sub>에서는 식 (3)과 같이 PbO<sub>2</sub> 석출에 기인하는 피크 전류가 흐르는 것으로 1.8 V에서 전위주사 반전시 나타나는 환원피크는 Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO<sub>2</sub>의 환원피크로 추정된다. 특히 질산납의 농도가 농후한 1.0 M의 경우는 주사횟수가 증가함에 따라 피크전류가 약간씩 증가하는데 이는 뒤에 기술할 핵점증가현상에 기인하는 것으로 생각된다.

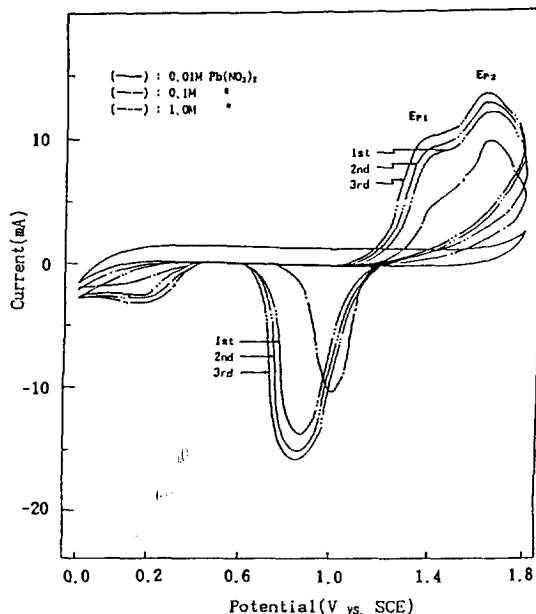
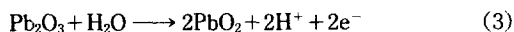
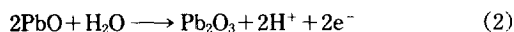
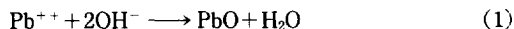


Fig. 1. Cyclic voltammograms for the PbO<sub>2</sub> electrodeposition on Ti-rod at different lead nitrate concentration in 1.0 M HClO<sub>4</sub> solution.

Scan rate: 60 mV/sec.

한편 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 질산납의 농도가 증가함에 따라 피크전류가 커지는 것을 볼 수 있다. Shimada의 보고[11, 12]에서도 언급한 바와 같이 전극반응이 확산지배적일 때 복극제의 농도에 비례하여 피크전류가 일정한 기울기로 증가하게 된다는 것으로부터 이 반응은 Pb<sup>++</sup>의 생성, 확산, 산화에 의해 PbO<sub>2</sub>가 석출되는 확산지배인 전착반응임을 알 수 있다. 따라서 효율적인 PbO<sub>2</sub> 전착이 이루어지기 위해서는 질산납의 농도가 높을수록 유리할 것으로 생각된다. 회전디스크전극(RDE)을 이용하여 농도변화에 따르는 전극반응속도를 측정하였다.

Levich식으로부터 티타늄회전전극에서 전착반응의 반응속도상수(K<sub>s</sub>)는 1/i vs. 1/ω<sup>1/2</sup>를 플롯하여 구할 수 있다.

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{nFAK_s C_o} + \frac{1}{0.62nFAD^{2/3} \nu^{-1/6}} \frac{1}{\omega^{1/2}} \quad (4)$$

ν : kinematic viscosity (cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)

ω : rotational velocity (rad·s<sup>-1</sup>)

따라서 Fig. 1로부터 나타난 피크전위에서 정전위 실험을 하여 육안으로 티타늄표면에 산소가 발생하지 않음을 확인한 후 이를 PbO<sub>2</sub> 석출전위로 예상하여 일

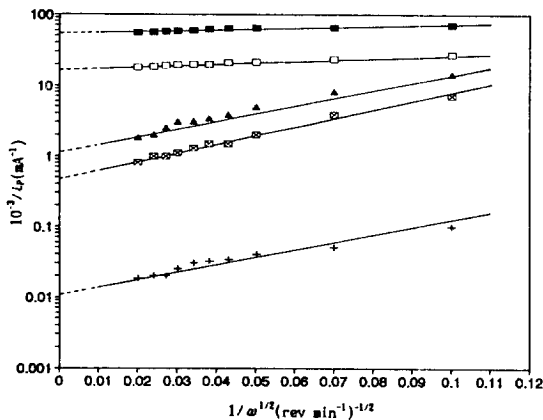


Fig. 2. The plots of  $i_p^{-1}$  vs.  $\omega^{-1/2}$  for the  $\text{PbO}_2$  electrodeposition on Ti-RDE at different lead nitrate concentration.

(■) 0.1, (□) 0.25, (▲) 0.5, (⊗) 0.75, (+) 1.0.

Table 1. The rate constants for the electrodeposition of  $\text{PbO}_2$  at different lead nitrate concentration in 1.0 M  $\text{HClO}_4$  solution

$\text{pb}(\text{NO}_3)_2(\text{M})$	$10^5 \cdot n \cdot K_s (\text{eq cm} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$
0.1	0.0575
0.25	0.748
0.50	4.24
0.75	8.24
1.00	28.2
1.50	29.43

정하게 고정시키고 티타늄회전전극을 이용해 각종 질산납농도에서  $1/i$  vs.  $1/\omega^{1/2}$ 의 관계를 측정하여 Fig. 2에 도시하였다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 반응표면적을 일정하게 고정할 때 질산납의 농도에 따라 절편값의 차가 크게 나타났다. 또한 Fig. 2를 이용해 질산납의 농도에 따른  $\text{PbO}_2$  전착반응속도상수를 구하여 Table 1에 나타내었다. 질산납의 농도가 증가함으로써 전착반응속도가 커지는 것을 알 수 있으며 적어도 1.0 M 이상의 질산납농도에서 반응속도상수가 크고 일정해지는 것으로 보아 이산화납을 전착하는 것이 유리할 것으로 생각된다.

### 3-2. 전해액 액성의 영향

이산화망간과 같은 금속산화물을 양극에 전해 석출시킬 경우 전착핵점(nucleation site of electrodeposition)은 약산성에서 잘 이루어진다고 보고되어 있으며 [13], 티타늄지지체에 이산화납을 전착시킬 경우에도 티타늄표면에 핵점이 형성되면서 이산화납 전착이 이루어

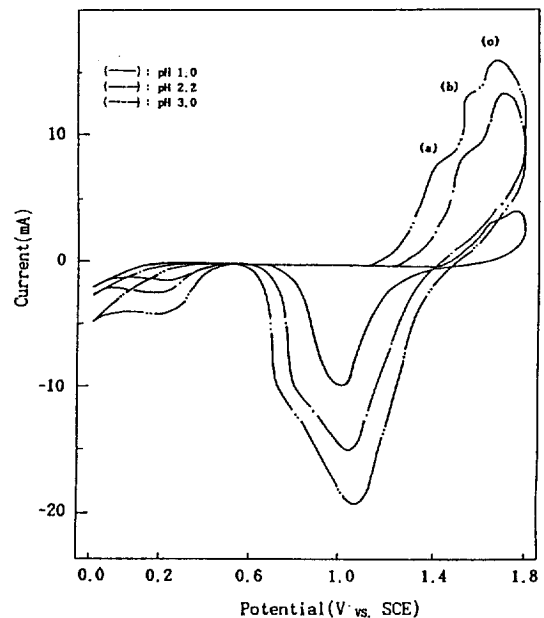


Fig. 3. Cyclic voltammograms for the  $\text{PbO}_2$  electrodeposition on Ti-rod at different pH of 1.0 M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  solution.

Scan rate: 60 mV/sec.

질 것으로 추정된다. 만약 핵점형성이 잘 이루어지지 않으면 양극전류에 의해 이산화납 전착대신 산소발생 또는 티타늄지지체의 양극용출만이 일어날 것으로 예상된다. 실제로 예비실험을 통해 강산성 전해액중에서 티타늄 기판상에 이산화납을 전착시킬 경우 이산화납은 전혀 석출되지 않고 티타늄기판이 격렬하게 양극용출되는 현상을 관찰할 수 있었다. 따라서 이산화납전착시 전해액의 액성이 미치는 영향을 검토하기 위해 25°C, 1.0 M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  전해액에 과염소산을 이용해 전해액의 액성을 pH 1.0-3.0 범위내에서 변화시켜 가면서 질산납 수용액중에서 티타늄로드에 의한 CV를 측정하여 Fig. 3에 도시하였다. 모든 경우  $\text{PbO}_2$  석출에 해당하는 피이크전류가 나타나며 강산성일수록 피이크전류가 감소하는 것으로 보아 만약 핵점생성에 의해 이산화납 전착이 이루어진다고 가정할 때 이산화납을 전착하기 위한 핵점생성은 약산성일수록 커지는 것으로 추정되지만 pH가 지나친 약산성이면 핵점생성속도는 커지지만 산소과전압이 작은  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ 의 이성체가 석출될 우려가 있으므로 전착용 전해액의 적절한 pH 선정이 중요하다. pH 3.0에서는 3개의 산화피이크가 나타나는데 이들 피이크에 해당하는 반응내용을 규명하기 위하여 피이크(a)에 해당하는 전위에서 정전위 전착시켜 X-선 회절(XRD)분석한 결과 사방정계의  $\text{PbO}$ (d spacing : 3.067,

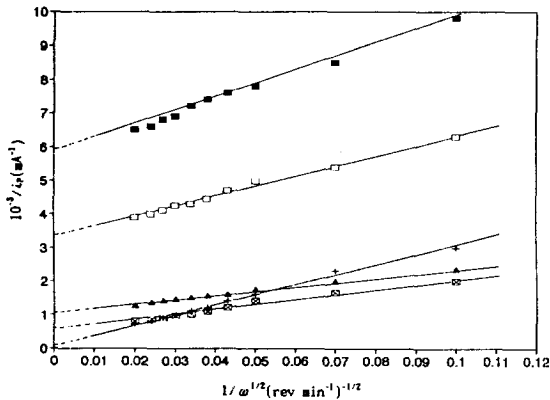


Fig. 4. The plots of  $i_p^{-1}$  vs.  $\omega^{-1/2}$  for the  $\text{PbO}_2$  electrodeposition on Ti-RDE at different pH.  
(■) 1.0, (□) 1.8, (▲) 2.2, (⊗) 2.8, (+) 3.0.

Table 2. The rate constants for the electrodeposition of  $\text{PbO}_2$  at different pH

pH	$10^5 \cdot n \cdot K_s (\text{eq cm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
1.0	0.525
1.8	0.845
2.2	3.116
2.8	4.884
3.0	8.815

2.377  $I/I_1$ : 60, 25)와 등축정계의  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ (d spacing: 3.18, 1.95, 1.66  $I/I_1$ =100, 92, 65)가 공존하는 것으로 보아 피이크(a)보다 낮은 전위에서 (1)식의  $\text{PbO}$ 가 화학반응에 의해 생성됨과 동시에 피이크(a)에서 (2)식의  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ 가 생성되는 것으로 생각되며, 피이크(b)에 해당하는 정전위에서 전착한 산화물층은 XRD 결과로부터 정방정계의  $\beta\text{-PbO}_2$ 가 석출된 것을 확인할 수 있었다. 피이크(c)에 해당하는 전위에서는 정전위전착시킬 경우 기포발생이 격렬하게 일어나는 것이 육안으로 관찰되었으며 이 전위에서는 산소발생을 동반하는 이산화납전착이 일어나는 전위로 생각된다. 전해액의 액성변화에 따른  $\text{PbO}_2$  전착반응속도를 관찰하기 위해 25°C, 1.0 M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 의 일정복극제농도에서 이산화납의 전착이 가장 활발할 것으로 예상되는 (b)피이크전위와 pH 2.2 이하에서는 산소발생이 일어나지 않음을 확인한 피이크전위인 1.65 V의 정전위에서 티타늄회전전극을 이용해 각종 pH에서  $1/i$  vs.  $1/\omega^{1/2}$ 의 관계를 측정하여 Fig. 4에 도시하였다. Fig. 4에서 pH가 증가할수록 절편값이 작게 나타났는데 반응속도상수는 절편값에 반비례하기 때문에 pH가 증가할수록 커질 것으로 예상된다. Fig. 4를 이용하여 구한 반응속도상수를 Table 2에 표시하였다.

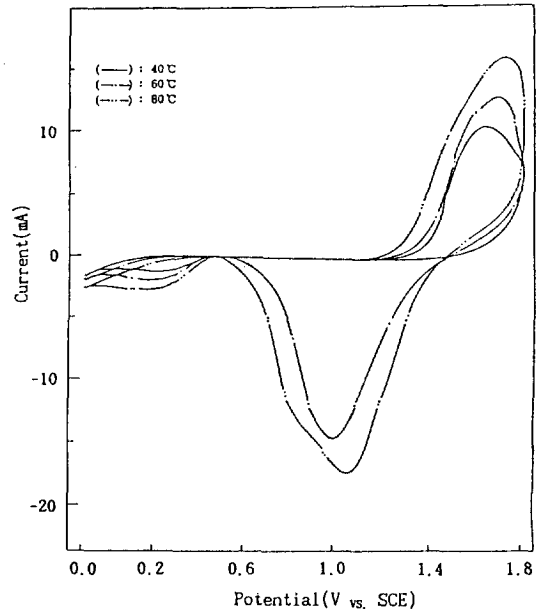


Fig. 5. Cyclic voltammograms for the  $\text{PbO}_2$  electrodeposition on Ti-rod at different temperature of 1.0 M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in 1.0 M  $\text{HClO}_4$  solution.

Scan rate: 30 mV/sec.

Fig. 3의 CV에서 추정된 바와 같이 전해액의 액성이 약산성일수록  $\text{PbO}_2$  전착속도가 커지는 것을 확인할 수 있었다. 전술한 바와 같이 너무 약산성일 때  $\alpha\text{-PbO}_2$ 가 생성될 우려가 있으므로 본 실험에서는 pH 2.2-3.0에서 전착하는 것이 유리할 것으로 생각된다.

### 3-3. 전착온도의 영향

이산화납전착에 미치는 온도의 영향을 검토하기 위하여 1.0 M  $\text{HClO}_4$  지지전해질로 한 1.0 M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 의 전해액에서 질산납용액의 온도를 변경시키면서 티타늄로드의 CV를 측정하여 Fig. 5에 도시하였다.

모든 경우 1.65 V 부근에서  $\text{PbO}_2$  전착에 해당하는 산화피이크가 나타나지만 40°C의 경우만은 환원 피이크가 나타나지 않는다. 이는 산화전류에 의한 이산화납이 생성되자마자 분말형태로 석출되면서 티타늄지지체에 전착되지 않고 용액중으로 떨어져 나가기 때문이라고 생각되며 실제로 40°C 이하의 온도에서 장시간 티타늄지지체에  $\text{PbO}_2$ 를 전착시킬 경우 용액에 미세한 흑갈색의 입자들이 분산되는 것을 관찰할 수 있었다. 한편 온도가 60°C 이상으로 올라갈수록  $\text{PbO}_2$ 층의 부착력이 향상되며 실제 정전위에서 95% 이상의 전착 전류효율을 얻을 수 있었으며 60, 80°C에서는 환원피이크가 나타나는데 이는  $\text{PbO}_2$  환원반응에 해당하는 피이크로 추

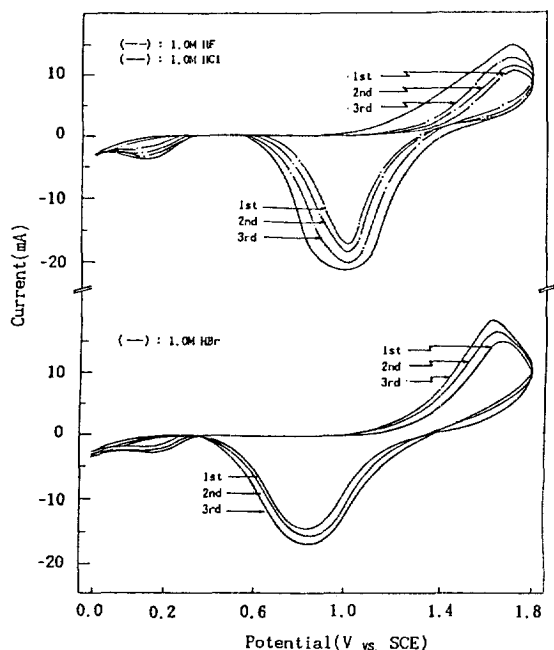


Fig. 6. Cyclic voltammograms for the  $\text{PbO}_2$  electrodeposition on Ti-rod of 1.0 M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in halogenic acids.

Scan rate: 60 mV/sec.

정된다. 따라서 전해온도가 높을수록 유리한 것으로 생각되지만 지나치게 전착온도가 높아지면 지지체금속과 전착층의 열팽창율의 차로 인한 전착층의 부착력 약화가 우려되므로 적절한 고온을 유지할 필요가 있다. 또한 전착온도가 높아질수록 산화 및 환원 피크전류가 커지는데 이는 복극제의 확산속도가 커지기 때문이라고 생각된다.

### 3-4. 산과 유기첨가제의 영향

각종 할로젠산이 이산화납전착에 미치는 영향을 검토하기 위하여 각종 할로젠산 1.0 M을 지지전해질로 한 25°C, 1.0 M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  전해액에서  $\text{PbO}_2$  전착에 대한 CV를 측정하여 Fig. 6에 도시하였다. CV중 숫자는 주사횟수를 제시한 것이다.

HF, HCl을 지지전해질로 할 경우 전위주사 횟수에 관계없이 1.7 V의 일정한 전위에서  $\text{PbO}_2$  전착에 해당하는 피크가 나타나며 HF와 HBr의 경우는 전위주사를 반복함에 따라 피크전류가 증가하는데 이는 주사횟수가 증가할수록 핵점생성이 증가하기 때문이라고 생각되지만, HCl의 경우에는 주사횟수에 관계없이 일정한 피크전류가 흐르는 것으로 보아 주사횟수와 핵점생성에는 무관한 것으로 추정된다.

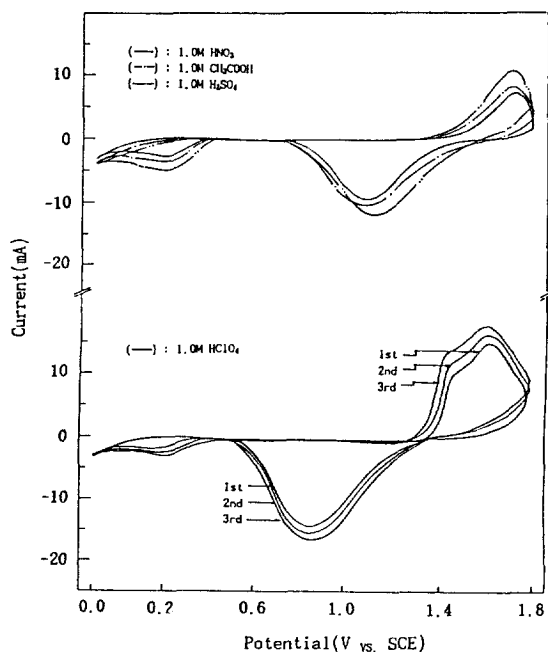


Fig. 7. Cyclic voltammograms for the  $\text{PbO}_2$  electrodeposition on Ti-rod of 1.0 M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in various acids. Scan rate: 60 mV/sec.

특히 HBr의 경우 약 1.65 V에서 전착이 시작되어 전위주사를 반복함에 따라 피크전위가 약간 비측으로 전이됨을 볼 수 있다. Johnson은 전착에 대한 볼타메트리연구에서 전위주사를 반복함에 따라 산화피크전위가 비측으로 전이될 때 이산화납 전착에 유리한 것으로 보고하였다[3]. HBr의 경우 1.65 V에서  $\text{PbO}_2$  전착이 시작되고 전위주사를 반복함에 따라 전극표면에서 납산화물의 환원이 완전히 이루어지지 못하고  $\text{Pb}(\text{II}, \text{III}, \text{IV})$ 의 각종 납산화물이 잔존하면서 이것이 핵종의 역할을 하여  $\text{PbO}_2$ 의 생성 피크전류가 증가하는 것으로 추정된다.

따라서 할로젠산중 HBr을 첨가하여 전착하는 경우 옥전압이 가장 낮아질 것으로 생각된다. 또한 각종 산 1.0 M을 지지전해질로 한 25°C, 1.0 M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  전해질용액에서  $\text{PbO}_2$  전착에 대한 CV를 측정하여 Fig. 7에 도시하였다.

Fig. 7에서  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 를 지지전해질로 할 때  $\text{PbO}_2$  전착이 1.7 V에서 시작되며 모두 거의 같은 양극 피크전위를 보이고 음극 환원피크는  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 를 지지전해질로 하였을 때보다  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 를 지지전해질로 하였을 때 약간 비측으로 피크전위가 전이되며, 그 중  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 를 지지전해질로 할 때 가장 큰 양극 피크전류를 보였다.

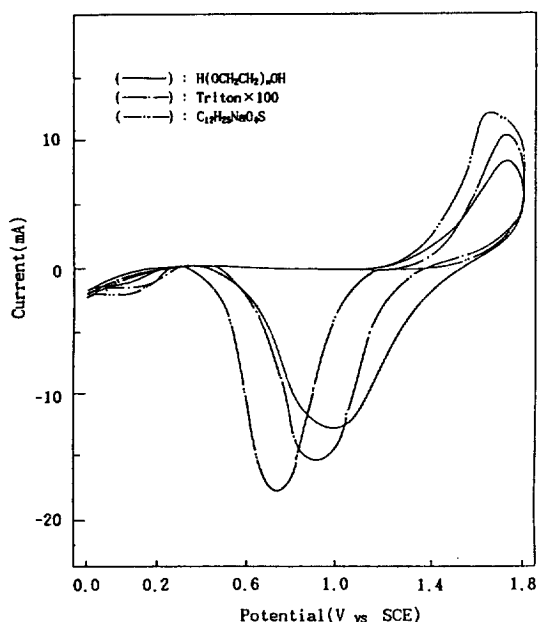


Fig. 8. Cyclic voltammograms for the  $\text{PbO}_2$  electrodeposition on Ti-rod in the presence of various additives. Scan rate: 60 mV/sec.

그러나  $\text{HClO}_4$ 를 지지전해질로 할 때는 양극 산화피이크는 다른 지지전해질의 경우보다 약간 비측에 있고 계속해서 전위주사를 반복함에 따라 양극 피이크전위가 비측전위로 전이하며 피이크전류가 가장 크게 나타난다. 따라서  $\text{HClO}_4$ 를 첨가할 경우가 전착전위가 낮고 전착속도가 커 다른 지지전해질보다 유리함을 알 수 있다.

1.0 M  $\text{HClO}_4$ 를 지지전해질로 한 전해액에 각종 유기첨가제를 1 g/l의 농도로 첨가한 후  $\text{PbO}_2$  전착에 대한 CV를 측정하여 Fig. 8에 도시하였다. 그 결과 sodium lauryl sulfate를 첨가하였을 때 이산화납전착에 해당하는 양극 피이크전위가 가장 비측전위에서 나타나는 것을 보아 본 실험에서 사용된 유기첨가제중 sodium lauryl sulfate를 전해액에서 첨가하여 이산화납을 전착하는 것이 가장 유리할 것으로 예상된다.

각종 유기첨가제를 사용하였을 때  $\text{PbO}_2$  전착에 대한 반응속도상수를 구하기 위하여 1.0 M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  용액을 기본조성으로 하여 1.0 M 과염산 지지전해질에 1 g/l의 농도로 유기첨가제를 첨가한 용액중에서 티타늄회전극을 이용해  $1/i$  vs.  $1/\omega^{1/2}$ 의 관계를 측정하여 Fig. 9에 도시하였다. 그 결과 회전속도와 양극 피이크전류의 역수관계가 직선을 이루는 것으로 보아  $\text{PbO}_2$ 의 전착반응은 확산 지배적인 반응임을 알 수 있으며, 반응속도상수는 절편에 반비례하는 관계로부터 sodium lauryl sulfate, sodium dodecylbenzenesulfate를 첨가하였을

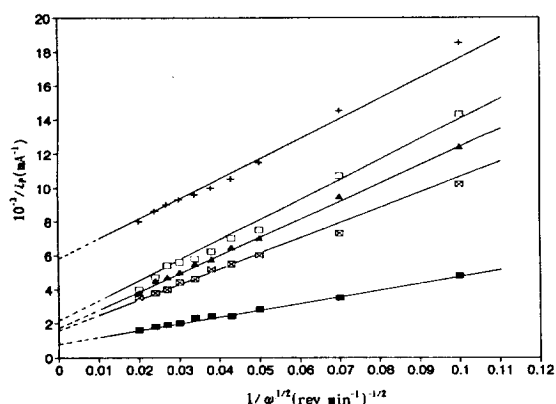


Fig. 9. The plots of  $i_p^{-1}$  vs.  $\omega^{-1/2}$  for the  $\text{PbO}_2$  electrodeposition on Ti-RDE in the presence of various additives.

(■)  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$ , (□)  $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_4\text{S}$ , (▲) Guar gum, (○)  $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ , (+) Triton X100.

Table 3. The rate constants for the electrodeposition of  $\text{PbO}_2$  in presence of various additives

Additives	$10^5 \cdot n \cdot K_s (\text{eq cm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$	3.79
$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_4\text{S}$	1.73
Guar gum	1.67
$\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$	1.61
Triton X100	0.54

때 전착반응에 대한 촉매활성이 큰 것을 알 수 있다. Fig. 9를 이용하여 구한 반응속도상수는 Table 3에 나타내었다.

그 결과  $\text{HClO}_4$  지지전해질하에서 첨가한 유기첨가제 중에서는 sodium lauryl sulfate, sodium dodecylbenzenesulfate, guar gum, polyethylene glycol, triton X100을 첨가하는 순으로 전착 반응속도상수가 커졌다. Fig. 10은  $\text{PbO}_2$  전착 반응속도가  $\text{PbO}_2$  결정형태에 미치는 영향을 관찰하기 위해 각종 유기첨가제를 첨가하여 전착한  $\text{PbO}_2$ 의 SEM 분석 결과를 나타낸 결과이다. Sodium lauryl sulfate, sodium dodecylbenzenesulfate, guar gum, polyethylene glycol을 첨가하는 순으로 전착한  $\text{PbO}_2$  결정이 커지는 것을 관찰할 수 있는데, 이로부터 전착 반응속도가 증가할수록 결정입자가 커지는 경향성을 알 수 있다.

### 3-5. 전착 이산화납전극의 산소과전압

전착 이산화납전극의 산소과전압을 검토하기 위하여  $60^\circ\text{C}$ , 각종 산 1.0 M 지지전해질로 한 1.0 M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 의

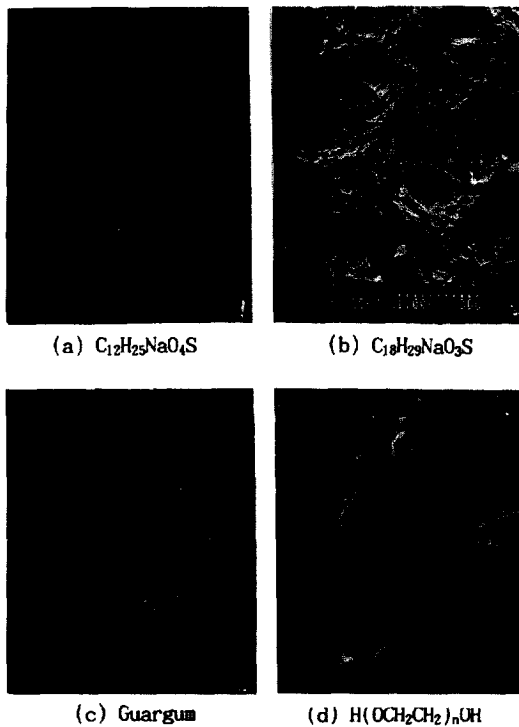


Fig. 10. The surface morphology of  $\text{PbO}_2$  electrodeposited in the presence of various additives.

전해액에서 전착시킨 이산화납전극을 이용하여  $25^\circ\text{C}$ ,  $1.0\text{ M KOH}$  용액중의 산소발생에 대한 CV를 측정하여 Fig. 11에 도시하였다.

Fig. 11에서 볼 수 있듯이 각종 산에서는  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3$ 를 첨가하였을 때보다  $\text{HClO}_4$ 나  $\text{HI}$ 를 첨가하여 전착한 이산화납의 산소과전압이 큰 것으로 나타났다. 산소과전압이 가장 크게 나타났던  $60^\circ\text{C}$ ,  $1.0\text{ M HClO}_4$  지지전해질로 한  $1.0\text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2$  용액에서 각종 유기 첨가제를  $1\text{ g/l}$  농도로 첨가하여 전착한 이산화납전극을 이용하여  $25^\circ\text{C}$ ,  $1.0\text{ M KOH}$  용액중에서 산소발생에 대한 CV를 측정하여 Fig. 12에 도시하였다.

과염소산 및 sodium lauryl sulfate의 유기첨가제를 첨가하여 전착한 이산화납이 산소과전압이 가장 큰 것으로부터 수용액중에서 양극산화용 전극재료로서 티타늄지지체에 이산화납을 전착시킬 경우 최적 전착조건을 예상할 수 있었다.

본 실험에서는  $\text{PbO}_2$  결정의 크기가 대략  $30\text{ }\mu\text{m}$  이하의 범위에서는  $\text{PbO}_2$  결정의 크기가 클수록 산소과전압이 커지는 것을 알 수 있었는데  $1.0\text{ M HClO}_4$  지지전해질로 한 질산납 수용액중에 sodium lauryl sulfate를 첨가하여 전착할 때 전착 반응속도가 가장 빠르며

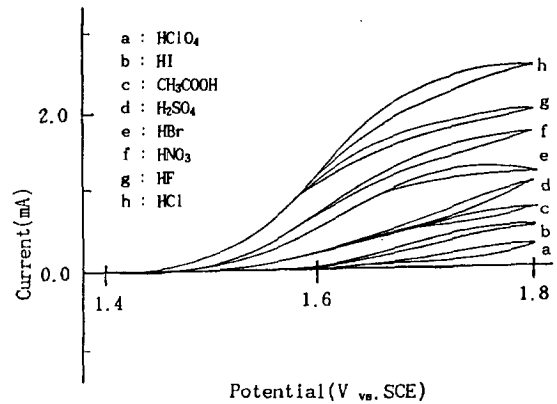


Fig. 11. Cyclic voltammograms for the oxygen evolution of  $\text{PbO}_2$  electrodeposited in the presence of various acids.

Scan rate:  $60\text{ mV/sec}$ .

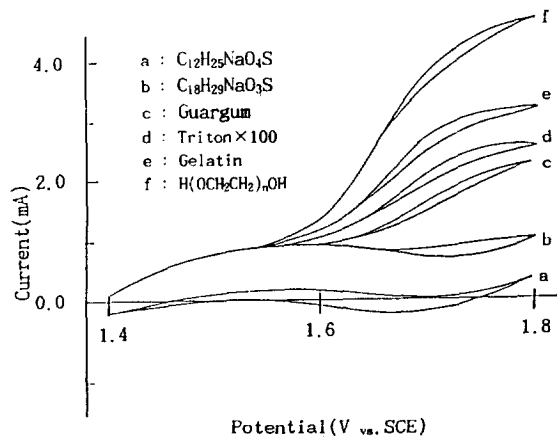


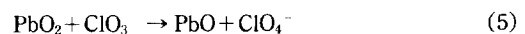
Fig. 12. Cyclic voltammograms for the oxygen evolution of  $\text{PbO}_2$  electrodeposited in the presence of various additives.

Scan rate:  $60\text{ mV/sec}$ .

전착된 이산화납의 결정크기도 크고 산소과전압도 가장 높았다.

### 3-6. 매크로전해에 의한 전극성능비교

Thiel[14]에 의하면 금속산화물로 이루어진 전극을 양극으로 하여 수용액에서 복극제를 양극산화시킬 경우 예를 들어 식 (5) 및 (6)에서와 같이 그 전극표면에 노출된 금속산화물격자중의 산소와 물분자 또는 복극제중의 산소원자간에 산소원자의 수수(giving and receiving)반응이 일어난다고 설명하고 있다.





**Table 4. The current efficiency for the preparation of sodium perchlorate by lead dioxide anode**

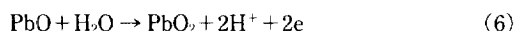
cathode: 18-8 stainless steel.

current density: 30A/dm<sup>2</sup>, addition agent: 2 g/l NaF, temperature: 30°C

Additives <sup>a, b)</sup>	Initial chlorate concentration(g/l)	Final chlorate concentration(g/l)	Current efficiency (%)	Electrode weight-loss rate (mg/kA·h)
HCl <sup>a)</sup>	502	264	89.2	13.4
HI <sup>a)</sup>	504	264	89.3	57.6
HClO <sub>4</sub> <sup>a)</sup>	501	253	91.6	0.0
CH <sub>3</sub> COOH <sup>a)</sup>	500	268	87.9	0.0
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NaO <sub>4</sub> S <sup>b)</sup>	502	254	93.9	0.0
C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> NaO <sub>4</sub> S <sup>b)</sup>	509	275	89.5	0.0
Triton X 100 <sup>b)</sup>	504	266	88.7	0.0
Gelatin <sup>b)</sup>	506	266	88.5	11.9

<sup>a)</sup>The acid is added during the PbO<sub>2</sub> electrodeposition.

<sup>b)</sup>The organic additives is added during the PbO<sub>2</sub> electrodeposition in 1.0 M HClO<sub>4</sub>.



따라서 금속산화물인 이산화납은 산소전달반응에 촉매역할을 한다고 생각할 수 있으며, 이와 같은 금속산화물 전극의 촉매능은 이산화납을 전착시킬 때 여러 가지 첨가물을 전해액에 첨가하므로써 어떤 특정성분이 이산화납 격자중에 극미량 도핑되거나 또는 첨가제의 종류에 따라 이산화납입자의 표면에너지 차이를 초래하면서 산소전달반응의 촉매능의 차이를 유발하는 것으로 추정된다.

전착 전극의 실제 공정전해에서 성능을 비교 검토하기 위해 이산화납전착에 대한 측정시 최적 전착조건인 60°C, 각종산 1.0 M을 지지전해질로 한 1.0 M Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 전해액에서 티타늄다드레스에 전착한 PbO<sub>2</sub> 전극과 위와 같은 조건에 각종 유기첨가제를 1 g/l의 농도로 첨가한 전해액에서 전착한 Ti-madras/PbO<sub>2</sub> 전극을 이용하여 염소산나트륨의 양극산화에 의한 과염소산나트륨 전해제조시 전류효율을 전극소모율을 측정하여 Table 4에 나타내었다.

CV 측정에서 예상된 바와 같이 산소과전압이 가장 크게 나타난 과염소산과 sodium lauryl sulfate를 첨가하여 전착시킨 이산화납전극의 경우가 전류효율이 가장 컸으며, 전극소모율도 실험범위내에서 없었다. HCl, HI, gelatin을 첨가하여 전착시킬 경우도 비교적 전류효율은 좋으나 전극표면이 외관상 다공질 표면을 나타냈으며, 특히 전극소모율이 커 전극재료로서 적합치 않음을 알 수 있었다.

## 4. 결 론

이산화납전착용 전해액중에서 티타늄금속에 의한 cyclic voltammogram을 측정하여 이산화납전착의 최적조건을 규명하고 이 전착조건에서 제작된 이산화납전극을 매크로전해에 활용하여 전극성능을 비교 검토한 결과는 다음과 같다.

(1) 과염소산을 첨가하여 pH 2.2-3.0으로 조절한 60°C, 1.0 M의 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 전해액에서 1.50-1.65 V vs. SCE의 양극전위로 이산화납을 전착하는 것이 최적 전착조건임을 알았다.

(2) 이산화납의 전착반응은 확산 지배적인 반응이며, 전착 반응속도가 커질수록 석출된 이산화납의 결정입자가 커지고 산소과전압도 높아졌다.

(3) 과염소산으로 산성화한 질산납 수용액에 sodium lauryl sulfate를 소량 첨가했을 때 전착 반응속도가 증가하고 전착층의 결정입자도 커지면서 산소과전압도 가장 높았다.

(4) 과염소산나트륨 전해제조시 전착층이 너무 다공질 표면인 경우를 제외하고 산소과전압이 클수록 전해전류효율이 높고 내구성이 뛰어나다.

(5) 전착용 전해액중에 HCl, HI, gelatin 등을 첨가할 때 이산화납전착층의 산소과전압과 전류효율은 크지만 전극소모가 커 전극으로서의 성능이 떨어졌다.

## 참고문헌

1. Beer, H.: U. S. Pat, 3711, 385(1973).
2. Beer, H.: U. S. Pat, 3622, 498(1973).
3. Chang, H. and Johnson, D. C.: *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 17(1989).
4. Carr, J. P. and Hampson, N. A.: *Chem. Rev.*, **72**, 679(1972).
5. Munichandraiah, N. and Sathyanarayana, S.: *J. Electrochem. Soc.*, **18**, 314(1988).
6. Fukasawa, A.: Japan Kokai JP 52-19230[77/19230], pp. 4(Feb. 14, 1977).
7. Hampel, C. A.: "Encyclopedia of Electrochemistry," pp. 762, Reinhold, New York(1981).
8. Gabe, D. R.: "Principle of Metal Surface Treatment and Protection", 2nd., pp. 66, Pergamon Press, Inc., Elmsford, NY(1978).
9. Pavlov, D. and Balkanov, I.: *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 3077(1987).
10. Narasimham, K. C., Sundararajan, S. and Udupa, H. V. K.: *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 798(1961).
11. Shimada, T., Iizaka, M. and Ito, Y.: *Denki Kagaku*,

- 60, 207(1992).
12. Bard, A. J. and Faulkner, L. R.: "Electrochemical Method", chap. 6, pp. 215-223 John Wiley, New York(1980).
13. Beck, F. and Bohn, H.: *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.*, **79**, 233(1975).
14. Nielsen, B. S., Davis, J. L. and Thiel, P. A.: *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1017(1990).