

이산화납전극을 이용한 전기 화학적 오존발생에 관한 연구

이병호 · 정영진* · 이충영** · 남종우†

인하대학교 화학공학과

*육군사관학교 화학과

**인하공업전문대학 공업화학과

(1994년 5월 21일 접수, 1994년 12월 10일 채택)

A Study on the Electrolytic Ozone Generation Using Lead Dioxide Electrode

Byung Ho Lee, Yeong Jin Chung*, Chung Young Lee** and Chong Woo Nam†

Department of Chemical Engineering, Inha University

**Department of Chemistry, Korea Military Academy*

***Department of Industrial Chemistry, Inha Technical Junior College*

(Received 21 May 1994; accepted 10 December 1994)

요 약

전기분해에 의해 오존을 발생시킬 경우 높은 전류효율을 갖는 전극을 제조하기 위하여 각종 금속산화물 전극과 전해질 용액 중에서 오존발생 반응에 대해 조사하였다. 이산화납전극은 산소과전압이 낮음에도 불구하고 높은 오존발생 전류효율을 나타내었으며 전해질 용액 중 가장 높은 전위를 갖는 인산용액 중에서 높은 오존발생 전류효율을 나타냈다. 오존발생 반응은 전극재료에 따른 촉매능 뿐만 아니라 산소과전압의 크기에 의존함을 알 수 있었다. 전해시간에 따른 이산화납전극의 성능과 내구성을 검토하였다. 이산화납전극은 중성의 인산염용액 중에서 높은 오존발생 전류효율과 내구성을 가짐을 확인하였다.

Abstract—To fabricate the electrode having high current efficiency for electrolytic ozone generation, the reaction of ozone generation was investigated for various metallic oxide electrodes and electrolytes. Although the lead dioxide electrode had a low oxygen overvoltage, it showed high current efficiency for ozone generation. The high current efficiency for ozone generation was observed in phosphoric acid with the highest potential among electrolytes. It was found that the reaction of ozone generation depends on not only the catalytic ability of electrode material but also the oxygen overvoltage. The performance and durability of lead dioxide electrode were investigated as a function of electrolysis time. It was confirmed that the lead dioxide electrode had high current efficiency for ozone generation and long durability in neutral phosphate solution.

1. 서 론

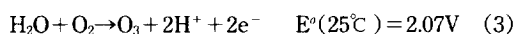
1970년대 이후 급속한 산업 발달과 인구의 도시 집
중화로 인하여 양적인 면뿐만 아니라 질적으로 처리하기

어려운 산업 폐수 및 생활 하수를 배출함으로써 수자
원이 심각하게 오염되고 있다. 수처리 방법으로 오존을
적용한 시도는 염소를 이용한 시기보다 약 10년 정도
이른 1886년경 시작되었으나 기술적, 경제적 이유로 염

소계 소독제에 압도당해 수처리의 마지막 단계인 맛과 냄새 제거에 국한되어 왔다. 그러나 최근 염소 처리에 의한 수돗물 중 발암물질로 알려진 THM(trihalomethane)의 생성이 문제됨에 따라 오존에 대한 관심이 고조되고 있다.

오존은 강력한 산화력, 소독력 그리고 물에서의 급속한 자기 분해성과 같은 특성을 지니고 있다. 따라서 미생물에 의해 잘 분해되지 않는 난분해성 유기 및 무기 물질을 함유한 상수는 물론 산업 폐수 처리에 이르기까지 그 이용가치가 높은 것으로 평가되고 있다[1-2]. 이와 같이 오존의 용도가 확대됨에 따라 고농도 및 대량의 오존 공급이 요구되어지고 있다. 오존발생 방법으로 종래의 무성방전법은 부대설비비가 크며 산화질소와 미량의 금속 등이 함유되는 것을 피할 수 없다. 전해법은 백금전극을 이용하여 1840년 Schönbein 등[3]이 처음으로 황산용액 중에서 오존을 생성시킨 이래 몇 가지 보고[4-5]가 있지만 이들은 모두 저온(-40~ -60℃) 또는 높은 전류밀도(10-100 A/cm²)가 아니면 실용에 가까운 효율로 발생하는 것이 없었다. 그러나 Semchenko 등[6]이 이산화납전극을 이용한 이후 오존발생에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[7-8].

전해법에 의한 오존생성 기구는 아직 불명확하지만, 다음과 같이 몇 가지 물의 양극산화 반응에 의해 생성된다고 알려져 있다.



수용액을 전해하면 우선적으로 식 (1)과 같이 산소가 발생된다. 오존은 산소발생 전위보다 더 귀측전위에서 식 (2)와 같이 물분해에 의해 직접 생성되거나, 식 (3)과 같이 용존산소와 물이 반응하여 생성된다고 보여진다. 그러므로 전해법에 의한 오존발생 전류효율을 높이기 위해서는 경쟁반응인 산소발생을 억제하고 오존발생을 촉진하는 전극재료와 전해질 용액에 대한 연구가 모색되어지고 있다. 따라서 본 실험은 여러 가지 오존발생용 금속산화물 전극을 제작하고, 이들 전극을 이용하여 각종 전해질 용액 중에서 정전류 전해할 때 오존발생 전류효율과 전극반응의 중요한 인자인 전극전위의 영향에 대하여 검토하였다.

2. 실험

2-1. 전극제작

Aldrich제 순도 99.7%, 공간을 60%인 마드래스형

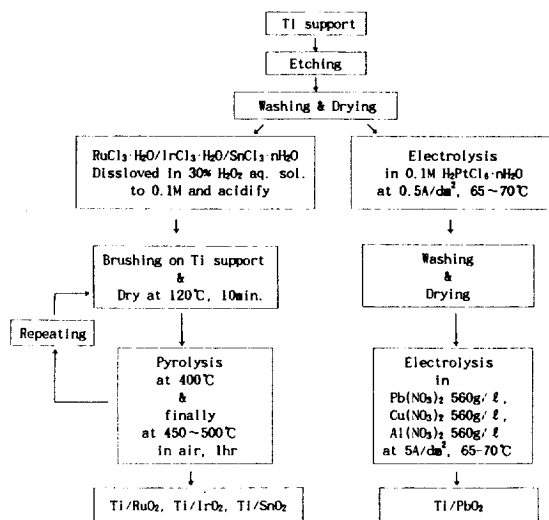


Fig. 1. Preparation procedure of metallic oxide electrodes.

Ti기판을 적당한 크기로 절단한 후, 탈지 및 에칭 등의 전처리 과정을 거쳐 Fig. 1과 같은 제작 순서에 따라 열분해법(thermal decomposition) 및 전착법(electrodeposition)에 의하여 금속산화물 전극을 제작하였다.

열분해법에 의해 전극을 제작할 경우 열처리 온도가 지나치게 저온이거나 고온이면, 산화물의 비표면적이 감소하거나 소결현상이 일어나기 때문에 각 금속산화물의 물리 화학적 특성을 고려하여 제작하였다[9]. 또한 전착법에 의한 이산화납전극은 기판과 전착층의 부착력을 향상시키기 위하여 백금혹을 얇게 전착시킨 다음 이산화납을 전착하였다. 이와 같이 제작된 전극의 표면을 X-선 회절분석기(Philips, pw-1700, Cuka, 40 kV, 25 mA, Ni-filter)로 확인한 결과, 양호한 금속산화물층이 형성되었음을 확인하였다.

2-2. 실험방법

Fig. 1과 같이 제작한 금속산화물 전극과 여러 가지 전해질 용액을 이용하여 일정한 전류밀도로 전해하였을 때, 양극에서 발생하는 가스 중 오존발생 전류효율 및 전극전위를 측정하였다.

본 실험에 이용된 전극제작 및 전해질 용액의 모든 시약은 Aldrich제 및 Junsei제 특급 또는 1급이며, 실험 장치는 Hokuto제 Potentiostat/Galvanostat(HA-303)과 전량계(HF-201)를 사용하였다. 전해조는 가스의 혼합을 방지하기 위하여 "H-type cell"을 이용하였으며, 대극은 백금혹을 열수축 테프론 테이프로 면적을 규제하여 사용하였다. 오존정량은 양극에서 발생하는 혼합가스(O₃ + O₂)를 중성의 2 w/o 요오드화 칼륨 용액에 통과시켜,

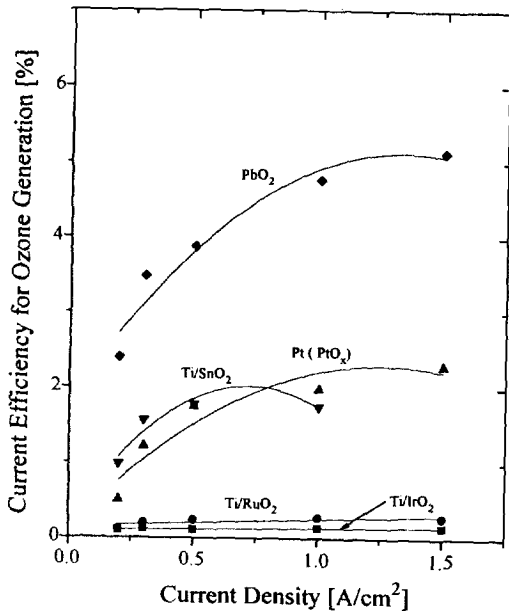


Fig. 2. Relation between current efficiency for ozone generation and current density by various anode materials in 4 M sulfuric acid at 0°C.

유리된 요오드를 티오황산나트륨 표준용액으로 적정하여 구하였다[13].

3. 결과 및 고찰

3-1. 전극재료에 따른 영향

Fig. 2는 0°C, 4 M 황산용액 중에서 각종 금속산화물 전극을 이용하여 일정한 전류밀도로 전해했을 때의 오존발생 전류효율을 나타낸 것이다.

이 때의 오존발생 전류효율은 식 (2) 또는 식 (1), (3)에 따라 6전자 반응으로 간주하여 구하였다. 또한 산소발생 전류효율과 오존발생 전류효율의 합이 거의 100%가 확인됨에 따라 양극반응은 산소와 오존만이 발생된다고 간주하였다.

그림에서 알 수 있듯이 이산화납전극은 가장 높은 오존발생 전류효율을 나타냈으며, 백금과 이산화납전극은 전류밀도가 커짐에 따라 오존발생 전류효율도 증가하였다. 그러나 Ti/RuO_2 와 Ti/IrO_2 전극은 높은 전류밀도 범위에서도 오존생성을 거의 확인할 수 없었다. Ti/SnO_2 전극은 0.5 A/cm^2 이상의 전류밀도 범위에서 SnO_2 로 여겨지는 흰색 물질이 용출되었고 1.0 A/cm^2 이상에서는 전류가 거의 흐르지 않아 전해가 불가능하였다. 이러한 결과는 SnO_2 의 매우 낮은 전도도 때문에 Ti 기판과 SnO_2 피복층간의 저항 증가로 인하여 주울

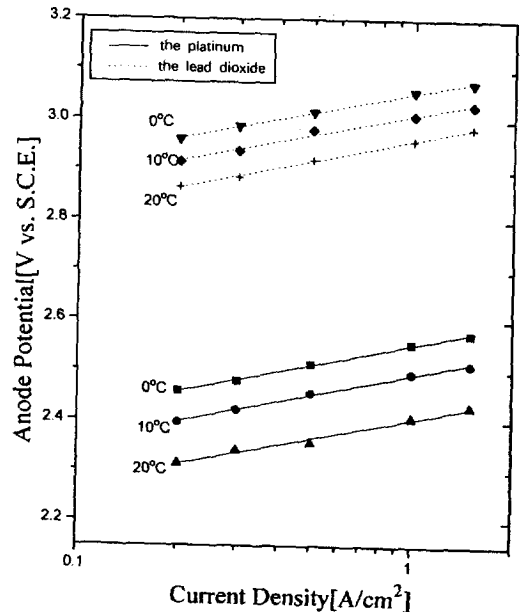


Fig. 3. Tafel plots for the platinum and the lead dioxide in 4M sulfuric acid.

열이 발생하여 피복층이 용출되기 때문이라고 생각된다. 위의 결과와 같이 Ti/RuO_2 , Ti/IrO_2 , Ti/SnO_2 등의 금속산화물 전극은 오존발생용 전극으로서 적합치 않음을 알 수 있다.

한편, 백금은 본 실험범위 내에서 전류밀도가 증가에 따라 오존발생 전류효율이 증가하였다. 이와 같은 결과는 전해하는 동안 백금표면에 백금산화물 층이 형성되어, 산소발생 반응에 좋은 촉매능을 가진다는 보고 [10]와 낮은 전위에서는 두꺼운 백금산화물 층이 형성되며 전위가 높아짐에 따라 산화물 층이 얇아진다는 Shibata 등의 보고[11]에서도 알 수 있듯이 낮은 전류밀도 범위에서는 두꺼운 백금산화물 층이 형성되어 산소발생이 우세하게 일어나기 때문에 상대적으로 오존발생 전류효율이 낮아지는 것으로 생각된다.

Fig. 3은 오존발생 전류효율이 비교적 높은 백금과 이산화납전극의 전류밀도와 전위와의 관계를 Tafel plot한 것이다. 이 때 전위측정을 위한 기준전극으로 포화 칼로멜전극(S.C.E.)을 사용하였으며 액간저항으로 인한 전압강하를 최소화하기 위하여 Luggin capillary를 작동전극에 근접시켰다.

본 실험범위 내에서 두 전극은 모두 온도에 관계없이 모두 Tafel식을 만족하였으며, Tafel식의 기울기가 거의 0.125 V로, 같은 것으로 보아 각 전극에서 일어나고 있는 산소 및 오존발생 반응 기구는 같다고 추정된다.

0°C, 0.5 A/cm^2 의 일정 전류밀도에서 백금전극과 이

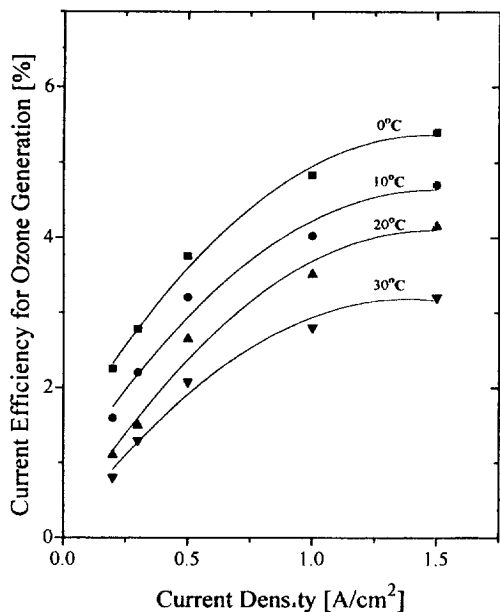


Fig. 4. Effect of current density on the current efficiency for ozone generation in 4 M perchloric acid on lead dioxide.

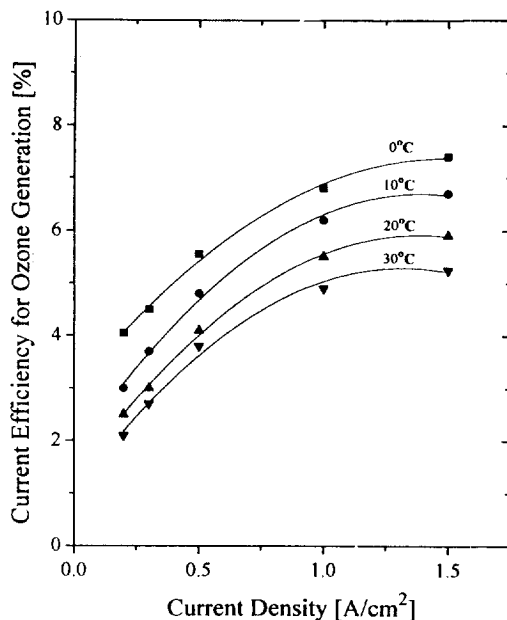


Fig. 5. Effect of current density on the current efficiency for ozone generation in 4 M phosphoric acid on lead dioxide.

산화납전극의 전위를 비교해 볼 때, 백금은 3.02 V, 이산화납은 2.52 V로 이산화납은 백금에 비해 0.5 V 낮음을 알 수 있듯이 이산화납은 백금에 비해 전극전위가 낮게 나타났다. 그러나 이산화납은 백금보다 낮은 전위값을 가짐에도 불구하고 Fig. 2에 나타난 바와 같이 더 높은 오존발생 전류효율을 나타내고 있다. 위의 결과 이산화납은 오존발생 반응에 대해 좋은 촉매능을 가진다고 말할 수 있으며, 이러한 오존발생 반응에 대한 촉매능은 Chang 등의 보고[12]에서와 같이 질산납수용액 중에서 비화학량론적인 화합물로서 양극에 전해 석출되면서 형성된 이산화납의 결정 결함이 양극산소전달반응 과정에 좋은 촉매로 작용하기 때문이라고 생각된다.

이와 같은 실험결과 오존발생을 위한 전극재료는 산소과전압 크기 뿐만 아니라 오존발생에 대한 촉매능에도 의존하기 때문에, 보다 높은 오존발생 전류효율을 얻기 위해서는 오존생성에 대해 선택적 촉매능을 갖는 전극 개발이 요구된다.

3-2. 전해질 용액 및 온도에 따른 영향

Fig. 4와 5는 본 실험결과 오존발생 전류효율이 가장 높았던 이산화납전극을 이용, 오존발생 반응에 대한 전해질 용액 및 온도에 따른 영향을 검토하기 위하여 4 M의 과염소산과 인산용액에서의 전류밀도에 따른 오존발생 전류효율을 측정하여 나타낸 것이다.

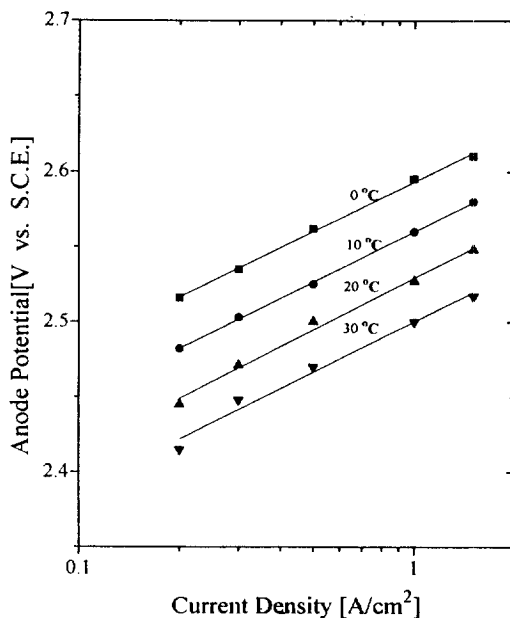


Fig. 6. Tafel plots for lead dioxide anode in 4 M perchloric acid.

일정한 전류밀도에서 오존발생 전류효율을 살펴보면 이산화납은 Fig. 2의 황산용액과 Fig. 4의 과염소산 용액

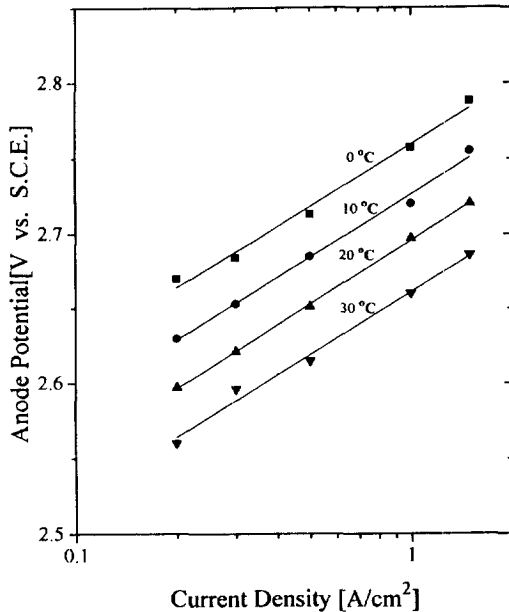


Fig. 7. Tafel plots for lead dioxide anode in 4 M phosphoric acid.

중에서 보다 Fig. 5의 인산용액 중에서 더 높은 오존발생 전류효율이 나타났다. 또한 온도의 영향을 살펴보면 전해질 용액의 종류에 관계없이 온도가 낮을수록 오존발생 전류효율이 증가함을 알 수 있다.

Fig. 6과 7은 Fig. 4와 5의 정전류 전해 실험과 같은 조건의 과염소산 및 인산용액 중에서의 Tafel plot이다.

일정한 전류밀도에서 전극전위를 비교해 볼 때 이산화납은 황산용액 및 과염소산 용액 중에서 보다 인산용액 중에서 귀측전위값이 얻어졌다. 이와 같이 전해질 용액에 따라 전극전위가 달라지는 것은 오존발생 전류효율과 상관관계가 있음을 알 수 있다. 즉, 오존발생 반응은 산소발생 반응과 경쟁반응으로서 식 (1)에 비해 식 (2) 또는 (3)과 같이 산소발생 전위보다 귀측전위에서 일어나기 때문에 황산이나 과염소산 용액에서 보다 귀측전위를 나타내는 인산용액 중에서 더 높은 오존발생 전류효율이 나타났다고 생각된다. 이상과 같이 오존발생 반응은 전극재료에 따른 선택적 촉매능 뿐만 아니라 전해질 용액의 온도 및 산소과전압의 크기에도 의존함을 확인할 수 있다.

Fig. 8에 이산화납전극의 내구성을 검토하기 위해 0.5 A/cm²의 일정한 전류밀도로 전해하였을 때 전해시간에 따른 오존발생 전류효율을 나타내었다.

4 M의 인산용액 중에서 이산화납은 전해 초기 약 5

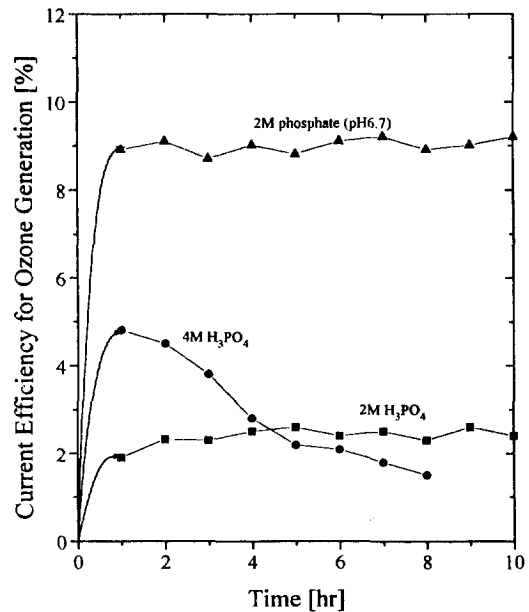
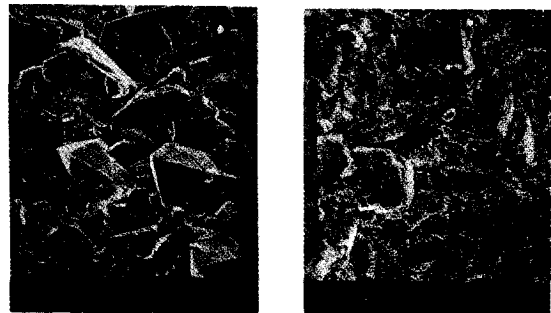


Fig. 8. Plot of current efficiency for ozone generation as a function of electrolysis time for lead dioxide at 0.5 A/cm², 20°C.



(a) Before electrolysis

(b) After electrolysis

Fig. 9. The surface of lead dioxide before electrolysis and after 8 hours electrolysis at 0.5 A/cm², 20°C.

%의 높은 오존발생 전류효율을 나타내지만, 전해 2시간 후에는 급격히 전류효율이 감소하는 경향이 나타났다. 이 때 전극 및 전해질 용액을 살펴보면 이산화납의 입자가 용출되어 전해질 용액이 혼탁해지는 것을 관찰할 수 있으며, 전해 시작 8시간 후에는 전해질 용액의 저항이 커져 더 이상의 전해가 불가능하였다.

Fig. 9의 (b)는 8시간 전해한 후 이산화납전극 표면의 SEM결과로 전해하기 전의 Fig. 10의 (a)와 비교하여 전극 표면의 격자가 상당히 소모되었음을 알 수 있다.

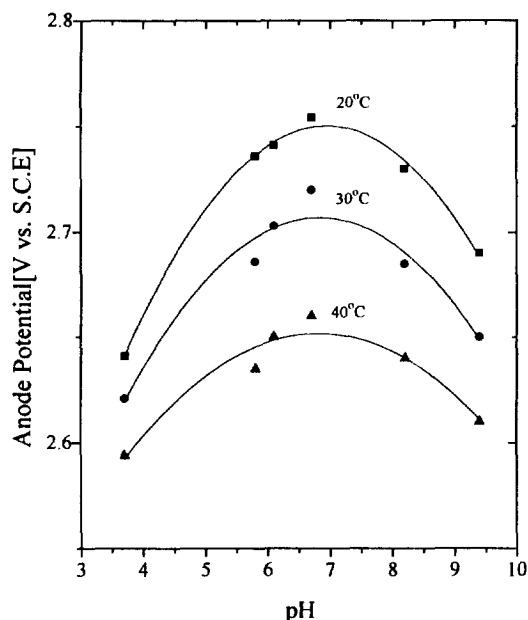


Fig. 10. Dependence of potential on pH in 2 M phosphate solution on lead dioxide at 0.5 A/cm².

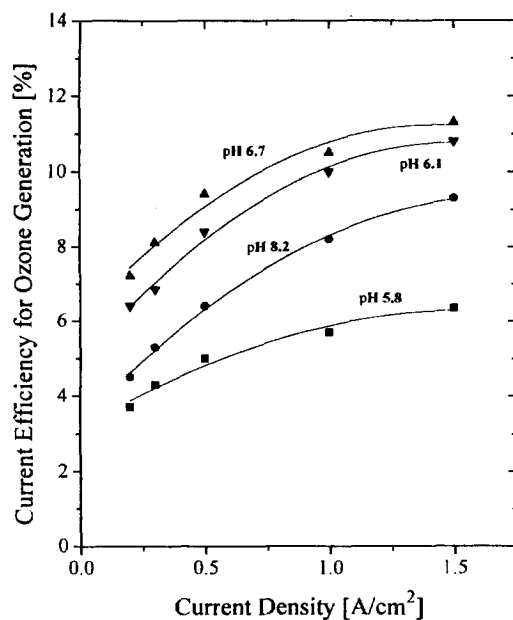


Fig. 11. Dependence of current efficiency for ozone generation on current density in 2 M phosphate solution on lead dioxide at 20°C.

Table 1. Composition of 2M phosphate solutions

Substance	Concentration (mol fraction)	pH
NaH ₂ PO ₄	1	3.7
KH ₂ PO ₄	0.7	5.8
Na ₂ HPO ₄	0.3	
KH ₂ PO ₄	0.6	6.1
Na ₂ HPO ₄	0.4	
KH ₂ PO ₄	0.5	6.4
Na ₂ HPO ₄	0.5	
KH ₂ PO ₄	0.4	6.7
Na ₂ HPO ₄	0.6	
KH ₂ PO ₄	0.9	8.2
Na ₂ HPO ₄	0.1	
K ₂ HPO ₄	1	9.4

또한 2 M의 인산용액 중에서는 거의 일정한 전류효율을 나타내었으며 4 M의 인산용액 중에서의 결과와 비교할 때 이산화납의 용출현상은 거의 보이지 않았을 뿐만 아니라 약 4시간 전해 후 오존발생 전류효율은 오히려 더 좋은 것으로 나타났다. 이 결과로부터 이산화납전극을 사용하여 오존을 발생시킬 경우에는 전류효율 뿐만 아니라 전극의 내구성 면에서 전해액의 조성이 중요함을 알 수 있다. 따라서 인산용액 중에서의 높은 전류효율 및 전극의 부식 가능성을 고려하여 중성 부근의 인산

용액으로 전해액을 바꾸어 실험하였다. 실험한 결과 Fig. 8에서와 같이 전극의 안정성이 향상되었을 뿐만 아니라 전류효율 면에서도 최대 9%로 높게 나타났다.

3-3. 인산용액의 pH변화에 따른 영향

Fig. 10은 0.5 A/cm²의 전류밀도로 전해하였을 때 인산용액의 pH변화에 따른 이산화납의 전해전위를 나타낸 것이다. 전해질 용액은 인산용액에서의 높은 오존발생 전류효율 및 용해도를 고려하여 Table 1과 같이 조제하여 사용하였다.

그림에서와 같이 전극전위는 전해질 용액의 온도가 낮을수록 귀측으로 전이되었으나, 20°C 이하에서는 전해질의 용해도가 감소하여 일정한 농도를 유지할 수 없고 액저항이 크게 증가하기 때문에 전해가 곤란하였다.

또한, 온도에 관계없이 중성 부근에서 귀측전위값이 얻어졌으며 산성이나 알칼리성일수록 전위값이 비측으로 전이되었다. 이와 같은 전위의 상승은 pH변화에 따른 산소과전압의 상승에 의한 것이라고 생각한다. 따라서 위의 실험결과 산성이나 알칼리성보다 전극전위가 높은 중성 부근에서 더 높은 오존발생 전류효율이 얻어질 것이라고 예상된다.

Fig. 11은 20°C, 2 M의 인산용액에서의 전류밀도에

따른 이산화납의 오존발생 전류효율을 나타낸 것으로, pH변화에 관계없이 본 실험범위에서는 전류밀도가 증가할수록 높은 전류효율이 나타났다.

그리고, 일정한 전류밀도에서 비교해 볼 때 중성 부근에서 높은 오존발생 전류효율이 나타났으며, 산성이나 알칼리성으로 변화함에 따라 오존발생 전류효율이 낮아졌고 pH 6.7에서 최대 11%의 오존발생 전류효율을 얻었다. 이와 같은 결과는 Fig. 10에 나타난 바와 같이 pH변화에 따른 전극전위의 상승 때문이라고 생각되어지며, 이러한 전극전위의 상승은 주변응인 산소발생 반응에 대한 저항 증대, 즉 산소과전압의 상승이라고 생각된다.

이상과 같이 인산염용액의 pH변화에 따른 오존발생 반응을 검토한 결과, 이산화납전극을 이용하여 중성 부근에서 전해할 경우 상온에서도 높은 오존발생 전류효율을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

전류밀도 0.2-1.5 A/cm²범위에서 오존발생 전류효율과 전위를 중심으로 오존발생 반응을 검토하였다. 오존발생에 대한 전류효율은 전극재료에 따른 산소과전압의 크기 뿐만 아니라 촉매능에도 의존함을 알았으며, 이산화납전극은 인산용액 중에서 가장 높은 오존발생 전류효율을 나타냈는데 이는 전해질 용액에 따른 산소과전압의 차이 때문임을 알았다. 이산화납전극은 전해시간이 경과함에 따라 인산용액 중에서 부식되지만 pH 7부근의 인산염 완충용액에서는 거의 부식되지 않았으며, 20°C, pH 6.7 인산염 완충용액에서 최대 11%의 오존발생 전류효율을 얻었다.

감 사

본 연구는 1992년도 인하대학교 산업과학기술연구소의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. David, B. L. A. and Brink, D. R.: "Ozone in Water Treatment; Application and Engineering", Lewis Publishers, London(1991).
2. Lankford, P.W. and Eckenfelder, W.W.: "Toxicity Reduction in Industrial Effluents", Van Nostrand Reinhold, NY(1990).
3. Schönbein, C. F.: *Poggendorff's. Annal.*, **50**, 616 (1840).
4. Putnam, G. L., Moulton, R. W., Fillmore, W. W. and Clark, L. H.: *J. Electrochem. Soc.*, **93**, 211(1948).
5. Seader, J. D. and Tobias, C. W.: *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2207(1952).
6. Semchenko, D. P., Lybushkin, V. I. and Lybushkina, E. T.: *Sov. Electrochem.*, **9**, 1744(1973).
7. Foller, P. C. and Tobias, C. W.: *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 506, 567(1982).
8. Thanos, J. C. G. and Wabner, D. W.: *J. Electroanal. Chem.*, **182**, 37(1985).
9. Trasatti, S.: "Electrodes of Conductive Metallic Oxides", Elsevier, Amsterdam(1981).
10. Kasatkin, E. V., Rozental, K. I., Yakovieva, A. A. and Veselovskii, V. I.: *Sov. Electrochem.*, **5**, 127 (1969).
11. Shibata, S. and Sumino, M. P.: *Electrochim. Acta*, **16**, 1089(1971).
12. Chang, H. and Johnson, D. C.: *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 17(1989).
13. American Public Health Association, American Water Works Association, American Pollution Control Federation: "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", Port City Press, 17th Edition, p.4-162, Baltimore(1989).