

RuO₂-SnO₂-IrO₂/Ti계 혼합산화물 전극의 양극산화 특성

이진식 · 이철태[†] · 윤경석*

단국대학교 공과대학 화학공학과

*한국과학기술연구원 화공부

(1995년 8월 4일 접수, 1995년 10월 6일 채택)

Anodic Oxidation Characteristics of RuO₂-SnO₂-IrO₂/Ti Type Mixed Oxide Electrode

Jin-Sik Lee, Chul-Tae Lee[†] and Kyung-Suk Yun*

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea

*Div. of Chem. Eng., Korea Inst. of Sci. and Tech., Seoul 136-791, Korea

(Received 4 August 1995; accepted 6 October 1995)

요 약

Chloro-alkali 산업에 이용하기 위하여 낮은 산소과전압과 높은 내구성을 가진 RuO₂-SnO₂-IrO₂/Ti계 혼합산화물 전극의 양극산화특성을 조사하였다. 이 전극의 전기화학적 특성은 산성용액에서 Tafel plot과 분극곡선으로 측정되었으며, 전해질 반응에서 실제 전극으로의 적용을 검토하기 위해 ZnSO₄ 전해질 용액 중에서 전극의 장시간 사용에 따른 안정성을 조사하였다. 이 결과 20 mole%의 SnO₂를 함유한 혼합산화물 전극이 기존의 RuO₂ 전극 보다 낮은 산소발생 과전압을 나타내었다. 또한 SnO₂의 첨가로 안정성을 증가시켰다.

Abstract—Anodic oxidation characteristics of RuO₂-SnO₂-IrO₂/Ti type mixed oxide electrode was investigated to find a new type electrode with the lower oxygen overpotential and higher stability for chloro-alkali industrial use. Electrochemical characteristics of this electrode are measured by Tafel plot and polarization curves in acidic solution, and for the application as real electrode in industrial electrolysis, stability of electrode in ZnSO₄ solution by using the long time was investigated. Mixed oxide electrode containing SnO₂ of 20 mol% exhibited oxygen evolution overpotential much lower than that on previous RuO₂ film electrodes. Also the addition to SnO₂ increased the stability.

Key words: Mixed Oxide Electrode, Overpotential, Anodic Polarization, Depolarization

1. 서 론

전해공정은 비철금속산업이나 폐수처리 등의 관련산업에 있어 매우 효과적이고 획기적인 공정일 수 있으나 많은 에너지가 소요되는 큰 단점을 가지고 있어 관련산업의 활성화를 위한 획기적인 에너지 절약방안의 마련이 이 공정의 당면과제이다. 그러나 현행의 습식전해법 등은 그간의 많은 기술적 향상에도 불구하고 전력소비를 줄이는 것에는 기술적으로 그 한계를 나타내고 있어 획기적인 에너지 절약방안이 요구되는 단계에 있다. 에너지 절약방안 즉 저에너지 공정의 방안에는 아주 새로운 공정자체의 개발 및 새로운 전해조를 개발하는 등 장기적인 방안을 찾을 수도 있으나 이는 기존의 공정에서는 생각하기 어렵다. 그러므로 짧은 시간 내에 기존의 공정시스템에서 가장 적절한 경제적인 방법이 고려되어야 하며 이러한 방안의 하나가 기존의 전극보다 낮은 과전압을 나타내며 안정성과 내구성이 높은 전극으로 대체하는 것이다. 이러한 목적에 따라 특히 chloro-alkali 산업에서는 산소 및 염소과전압이 낮은 각종 금속산화물 전극에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있으며 이른바 DSA(Dimensionally stable anode)라 불리는 RuO₂가 주성분인 많은

혼합산화물 전극이 개발되었다[1-5]. 이 혼합산화물 전극들은 순수한 RuO₂ 전극이 염소 및 산소발생에 대한 높은 촉매활성도를 갖고 있으나 실제로 산소양극으로 사용될 때 값이 너무 비싸고 부식으로 인한 문제점을 갖고 있으므로 이러한 문제를 극복하기 위하여 RuO₂에 TiO₂[6]와 같은 혼합물을 첨가시킨 전극들로 개발되었다. 그러나 RuO₂+TiO₂의 2성분계 전극은 순수한 RuO₂ 전극처럼 양극으로 사용할 때 염소 발생에 대한 조건에서는 좋으나 산소발생 조건에서는 RuO₂에서 RuO₄로 산화되는 부식이 일어나며 TiO₂의 비전도성 film이 형성되는 문제점을 지니고 있다[7,8]. 따라서 이러한 염소 및 산소발생 전극의 수명을 연장시키기 위한 또다른 시도로 IrO₂[9, 10], Ta₂O₅[11, 12], ZrO₂[13] 등과 같은 첨가제가 RuO₂를 안정화시키기 위해 첨가되었다. 그러나 이들 2성분 산화물 전극으로서 표면적의 확대, 전기전도성의 향상, 소지금속과 산화물 층간의 화학적, 전기화학적 안정성 등 개선할 점이 많음에 따라 이 2성분계 혼합산화물의 조성을 가진 전형적인 DSA 전극에 부가적인 3성분계 혼합물의 조성을 가진 전극에 대한 연구가 최근들어 연구되고 있다. 본 연구에서도 이러한 연구의 일환으로서 기존의 2성분계 RuO₂-IrO₂/Ti 전극에 제 3의 성분으로서 SnO₂를 도입하고자 하였다. SnO₂

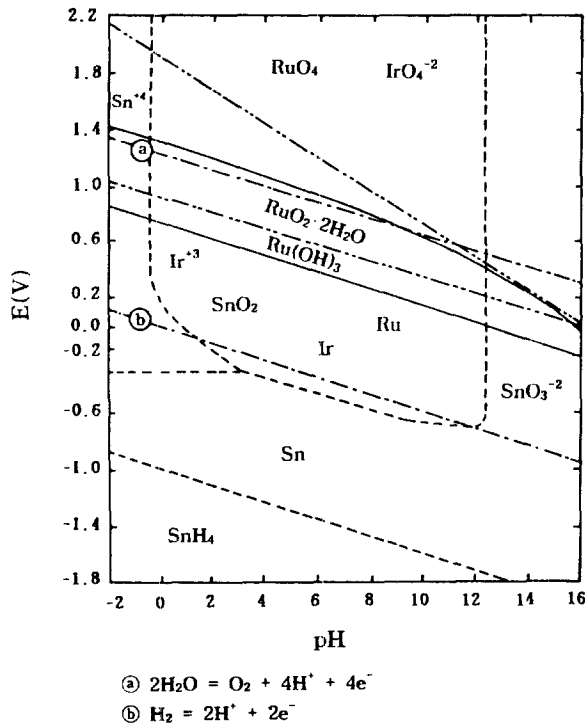


Fig. 1. Potential-pH equilibrium diagram for the Ru(-)-Ir(---)-Sn (---)-H₂O system at 25°C.

산화물은 효과적인 광투과성, 높은 전기전도성, 우수한 내화학성 및 내부식성 같은 장점을 갖는다. 이러한 특성은 DSA에 전극에서 요구되는 사항을 만족시킬 수 있을 것으로 사료된다.

따라서 본 연구에서는 기존의 RuO₂-IrO₂에 SnO₂를 첨가한 RuO₂-IrO₂-SnO₂ 삼성분 전극에 대한 전극의 특성 및 그 안정성을 SnO₂의 관점에서 조사함으로써 보다 성능이 향상된 새로운 DSA 금속산화물 전극 개발의 기초자료를 얻고자 한다.

2. 이론적 고찰

전해공업은 수용액 중에서 일어나며 수용액의 전극반응은 수소 이온이 관여하는 경우가 많으므로 용액 중의 수소이온의 농도(pH)와 단극전위(E)와의 관계를 알면 금속-수용액계에서 일어나게 되는 균일계 및 불균일계 전극반응에 대한 평형상태 및 그 조건을 알 수 있다[14]. 따라서 본 연구에서 혼합산화물 전극을 제조하기 위해 사용한 각 성분들에 대한 전위-pH 도표(potential pH diagram)인 Fig. 1을 살펴보면 pH가 1.5일 때 RuO₂는 1.25 V 이상의 영역에서 RuO₄로 부식이 일어나며, IrO₂의 경우 1.73 V 이상에서 IrO₄²⁻로 부식이 일어나므로 기존에 사용되었던 Ru-Ir계의 산화물 전극은 RuO₂에 IrO₂를 첨가시킴으로써 강한 산성용액에서의 안정성이 증가될 수 있음을 알 수 있다. 또한 본 연구에 사용한 SnO₂의 경우 pH가 0에서 12의 영역에서 SnO₂의 안정한 passivation 영역을 나타냄으로써 SnO₂를 첨가한 Ru-Ir-Sn계 혼합산화물 전극은 기존의 Ru-Ir계의 산화물전극보다 더욱 안정성을 증가될 수 있을 것으로 사료된다.

3. 실험

3-1. 시료

본 실험에서 혼합산화물 제조시 사용한 시료는 전극 제조용으로

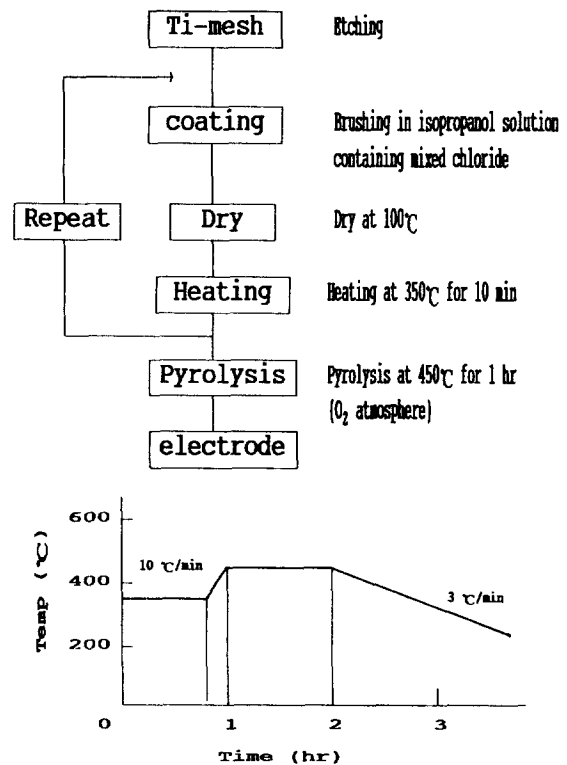


Fig. 2. Procedures and pyrolysis condition for preparation of mixed oxide electrode.

약 98.9%의 RuCl₃·H₂O 및 IrCl₄와 74-80%의 SnCl₄·xH₂O인 시판용 특급시약을 사용하였다. 그리고 금속산화물 전극을 제조하기 위한 소지금속으로는 내식성이 강한 순도 99%의 금속 titanium을 사용하였으며, 전극의 표면적을 넓히기 위해서 다공성판을 사용하였다.

3-2. 전극 제조

Fig. 2는 혼합산화물 전극의 제조과정 및 열처리 조건을 나타냈다. 본 실험에 사용한 전극의 Ti-mesh와 산화물간의 접착력을 향상시키기 위해서 순도 99%의 Ti-mesh를 #1000 사포로 갈아서 기계적 연마를 실시한 후 거울상을 만든 다음 3% 불산에서 3분, 60°C의 60% 황산에서 3분 그리고 30°C의 10% 옥살산에서 20분 동안 에칭한 후 RuCl₃·3H₂O, IrCl₄ 및 SnCl₄·xH₂O의 염화물들을 isopropanol에 용해시켜서 피복 용액으로 사용하여 전극표면에 양호한 활성화 층이 얻어질 때까지 350°C에서 10분간 열처리하는 과정을 반복하였다. 그리고 이 활성화 층이 염화물에서 산화물로 전환이 용이하도록 산소분위기 하에서 450°C, 1시간 동안 열처리하였으며, 표면에 균일한 코팅층이 얻어지도록 -3°C/min로 서냉하였다. 피복방법으로는 brushing 방법[15, 16] spraying 방법[17, 18] 그리고 dipping 방법[19] 등이 있으나 본 실험에서는 brushing 방법을 사용하여 전극을 제조하였다.

3-3. 전기화학적 특성 실험

3-3-1. 전류-전위 곡선

본 실험에서 Tafel plot 및 전류-전위곡선을 측정하기 위해 사용한 실험장치도는 Fig. 3에 나타내었다. 이 측정에서 사용된 기기는 Potentiostat/Galvanostat(EG & G Parc. Model 273), Line Printer(FX-86e) 및 Computer(IBM-AT)가 연결된 Electrochemical Sys-

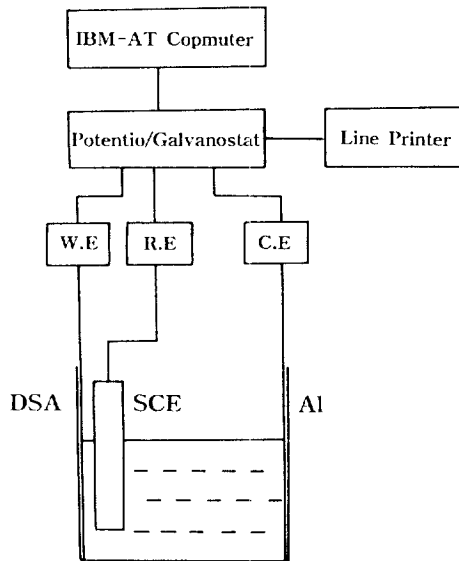


Fig. 3. Schematic diagram for the measurement of electrochemical characteristic.

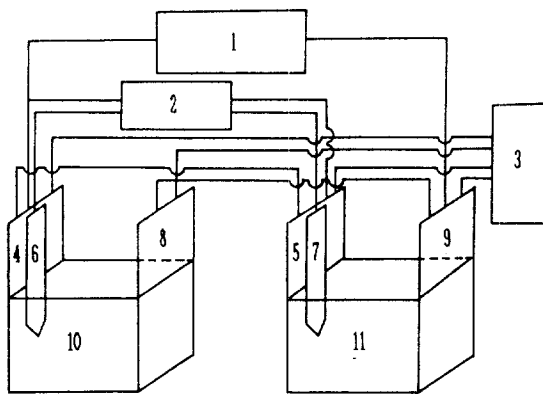


Fig. 4. Experimental apparatus for batch electrolysis process.

1. D.C power supply
2. Digital multy meter
3. X-Y recorder
4. 5. W.E(anode)
6. 7. R.E(SCE)
8. 9. C.E(cathode)
10. 11. Cell

tem을 사용하였다. 음극으로는 순도 98% 이상의 aluminium plate를 사용하였으며, 기준전극으로는 포화칼로멜전극(SCE)[Hg/Hg₂-Cl₂, Sat. KCl]을 사용하였다.

3-3-2. 경시전위변화 측정

전극의 내구성을 관찰하기 위해서 전위와 시간에 따른 전위변화를 측정하는 경시전위변화측정을 위한 실험장치는 Fig. 4에 나타났다. 여기서 cell voltage는 X-Y recorder(RIKADENKI RE8107)를 사용해서 기록하였으며, 양극전위는 digital multimeter(FLUKE 8050 A)를 사용해서 1시간 간격으로 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 열분해법에 의한 혼합산화물 전극의 제조

Fig. 5는 전극의 제조시 소지금속인 Ti-mesh에 바람직한 코팅층이 형성되어있는지를 알아보기 위한 X선 회절 분석 결과이다. 여기서 RuO₂는 0.1 M의 RuCl₃ 용액을 피복하여 열처리를 통해 RuO₂로 Ti-

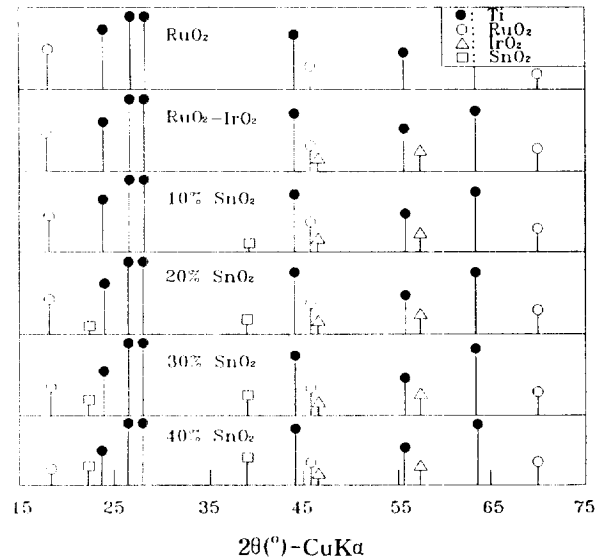


Fig. 5. X-ray diffraction diagrams for the various types of the mixed oxide electrode.

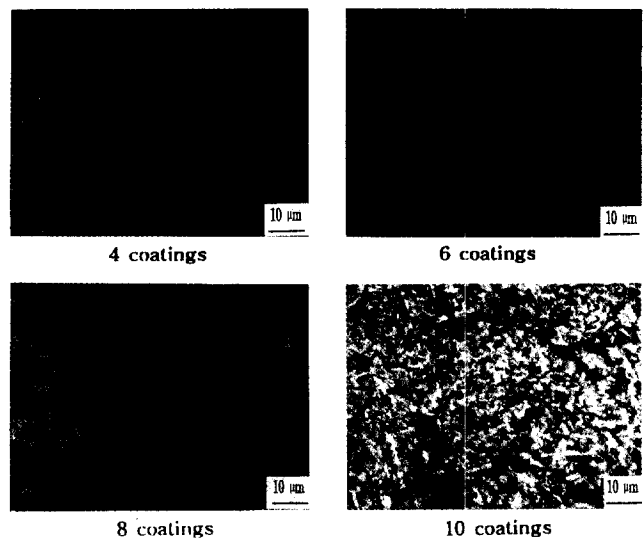


Fig. 6. Optical micrographs of the (80/10/10 mole%) RuO₂-SnO₂-IrO₂ /Ti electrode prepared in various coating conditions.

mesh에 형성한 전극으로 X-선 회절 분석결과 Ti의 회절선과 함께 RuO₂의 회절선이 잘 나타나 있는 것으로 보아 열처리를 통해 RuO₂의 산화물층이 잘 형성되어졌음을 확인할 수 있다. 그리고 RuO₂-IrO₂는 0.1 M의 RuCl₃와 IrCl₄를 7:3의 mole비로 혼합용액을 만들어 Ti-mesh에 코팅한 전극으로 RuO₂와 IrO₂의 회절선이 함께 나타나 있음을 확인할 수 있다. 또한 IrO₂ 10 mol%를 기준으로 RuO₂의 양을 줄여가면서 SnO₂를 10%, 20%, 30%, 40%로 첨가시켜 제조한 RuO₂-SnO₂-IrO₂의 혼합산화물 전극의 경우 SnO₂가 첨가된 RuO₂-SnO₂-IrO₂/Ti 전극은 10%의 SnO₂가 첨가된 RuO₂-SnO₂-IrO₂/Ti 전극의 경우만 일부 SnO₂ 회절선이 나타나고 있으며 그 외의 경우는 모두 RuO₂와 IrO₂ 그리고 SnO₂가 나타나고 있음을 볼 수 있다. Fig. 6(70/20/10 mol%)은 RuO₂-SnO₂-IrO₂/Ti 전극을 표면을 4회, 6회, 8회, 10회의 코팅횟수별로 제조한 Rutile형 금속산화물 전극의 광학 현미경 사진이다. 코팅횟수가 4회, 6회, 8회, 10회로

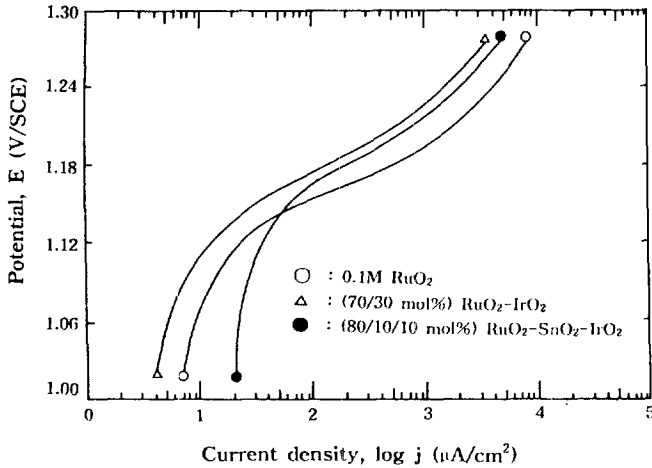


Fig. 7. Tafel plots for oxygen evolution on various DSA electrodes in 1 M H₂SO₄ at 25°C.

Table 1. Experimental kinetic parameters for the oxygen evolution reaction on the various DSA electrode in 1 M H₂SO₄ solution at 25°C

Anodic material mol %	Metal oxide	a/V	b/V	α	$i_0/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$
	RuO ₂	0.025	0.031	0.826	0.450
70/30	RuO ₂ -IrO ₂	0.182	0.074	0.331	0.086
80/10/10	RuO ₂ -SnO ₂ -IrO ₂	0.114	0.058	0.443	0.140

where α : Experimental transfer coefficient

i_0 : Exchange current density

Table 2. Oxygen overvoltage on various DSA electrode in 1 M H₂SO₄

Anodic material mol %	Metal oxide	Overvoltage(V)		
		1 mA·cm ²	10 mA·cm ²	100 mA·cm ²
	RuO ₂	0.025	0.096	0.168
70/30	RuO ₂ -IrO ₂	0.182	0.353	0.524
80/10/10	RuO ₂ -SnO ₂ -IrO ₂	0.114	0.247	0.381

코팅횟수가 증가할수록 균열이 줄어드는 것을 볼 수 있으며, 코팅 횟수가 10회인 경우 표면에 균열이 없는 균일한 코팅층이 얻어 졌다. 따라서 이후의 실험에서는 코팅횟수를 10회로 실험하였다.

4-2. RuO₂-SnO₂-IrO₂/Ti 전극의 전기화학적 특성

4-2-1. 전류-전위 곡선

Fig. 7은 25°C, 1 M H₂SO₄ 용액에서 제안된 RuO₂-SnO₂-IrO₂/Ti 전극과 여러 가지 형태의 DSA 전극에 대한 산소발생 과전압을 알아보기 위한 Tafel plot이다. Fig. 7에 나타난 것처럼 모든 전극들이 공히 1.12 V 이상에서 Tafel 영역이 나타나고 있는 것을 볼 수 있으며, RuO₂ 전극이 가장 낮은 산소발생 과전압으로 인해 전류밀도가 상승하고 있는 것을 볼 수 있다. 또한 10%의 SnO₂를 첨가한 전극은 RuO₂-IrO₂ 전극보다 낮은 산소발생 과전압을 나타내고 있음을 볼 수 있다. Table 1과 2는 이 결과에 따라 Butler Volmer eq.[20]을 이용하여 얻어질 수 있는 과전압 및 속도론적인 결과이다. Butler-Volmer식에 의해 η 와 $\ln i$ 인 관계를 나타낸 Tafel 식은 다음과 같다.

Tafel's equation: $\eta = a + b \ln i$

$$\text{anode; } a = -\frac{RT}{\alpha zF} \ln i_0, b = \frac{RT}{\alpha zF}$$

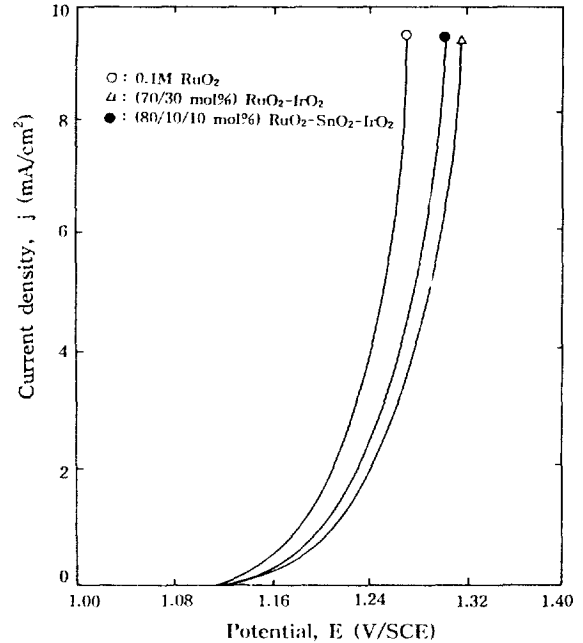


Fig. 8. Anodic polarization curves on various DSA electrode in 1 M H₂SO₄ at 25°C.

$$\text{cathode; } a = -\frac{RT}{(1-\alpha)zF} \ln i_0, b = \frac{RT}{(1-\alpha)zF}$$

where η : Overpotential

α : Experimental transfer coefficient

i_0 : Exchange current density

F: Faraday constant

전이계수 α 는 $\ln i$ 와 η 곡선의 직선부분의 기울기로부터 구하였으며 교환전류밀도의 값인 $\ln i_0$ 는 $\eta=0$ 즉, 평형전위까지 그 직선을 외삽(extrapolation)하여 계산한 값으로 Table 1과 2를 보면 100 mA/cm²의 전류밀도에서 RuO₂ 전극의 과전압이 0.168 V로 가장 낮으며 교환전류밀도값도 가장 높게 나타나고 있음을 볼 수 있다. 그러나 RuO₂/Ti 전극의 경우 RuO₂가 1.25 V 이상의 영역에서 부식이 일어난다는 점을 생각하면 전극의 안정성에 있어 큰 문제가 되므로 실용화를 기대하기는 어려우며, 이를 위해 IrO₂나 SnO₂를 첨가하는 것이 바람직할 것이다. RuO₂-IrO₂에 10%의 SnO₂를 첨가한 전극의 경우 0.381 V로 나타남을 볼 수 있으며 RuO₂-IrO₂ 전극의 경우 0.524 V로 산소발생 과전압이 다소 증가하는 것을 볼 수 있다.

4-2-2. 양극 분극곡선

Fig. 8은 1 M H₂SO₄에서 다양한 전극의 양극분극곡선을 나타내고 있다.

Fig. 8에 나타난 것과 같이 8 mA/cm²의 전류밀도에서 10%의 SnO₂를 첨가한 전극의 경우 RuO₂ 전극보다는 30 mV 높으나 RuO₂-IrO₂ 전극보다는 14 mV의 소극성(depolarization) 현상이 일어나는 것을 볼 수 있다. 이상의 결과에서 SnO₂를 첨가한 전극은 RuO₂ 전극보다는 높으나 RuO₂-IrO₂ 전극보다 낮은 과전압의 좋은 전기화학적 특성을 나타내고 있는 것을 확인할 수 있다. 이러한 여러 혼합산화물 전극의 내구성 알아보기 위해 다음과 같은 경시변화 측정실험을 통해 다른 전극들과 결과를 비교 검토하였다.

4-2-3. 경시전위변화 측정

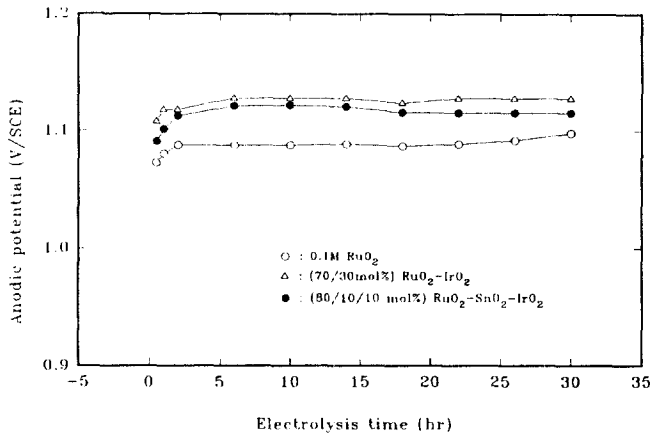


Fig. 9. Time variation of anodic polarization at 50 mA/cm² on various DSA electrode in 0.5 M ZnSO₄ at room temperature.

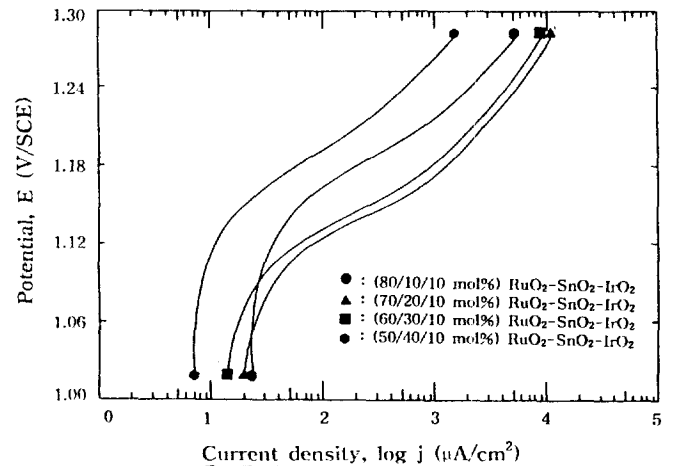


Fig. 11. Tafel plots for oxygen evolution on mixed oxide electrode of various SnO₂ mole ratio in 1 M H₂SO₄ at 25°C.

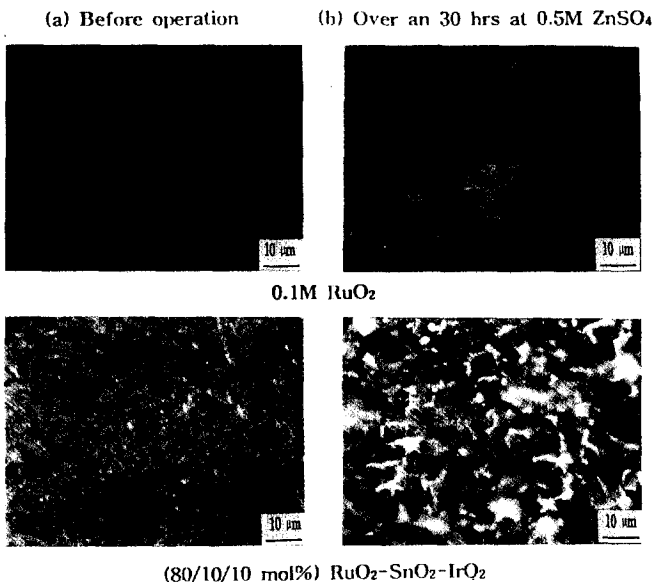


Fig. 10. Optical micrographs on the various DSA electrode.

Fig. 9는 산성용액에서 장시간 사용에 따른 표면 코팅층의 안정성을 확인하기 위하여 0.5 M의 ZnSO₄ 용액에서 50 mA/cm²의 일정한 전류밀도로 가해주면서 초기 cell voltage를 2.25 V로 가할 때 시간의 경과에 따른 양극전위의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 9에서 10% SnO₂를 첨가한 전극의 경우 RuO₂ 전극 보다는 높으나 RuO₂-IrO₂ 전극에 비해 낮은 양극전위를 나타내며 장시간 경과에 따라 서도 변함없이 일정한 양극전위가 나타나는 점으로 보아 그 안정성은 어느 전극의 경우보다 뚜렷하게 좋을 수 있었다. RuO₂의 경우는 양극 전위가 일정하다 25시간 이상에서 다소 증가하는 것을 볼 수 있으며, 이는 전해가 진행됨에 따라 전해질의 색이 황색을 띄게 되는 것으로 보아 이는 전극 표면에 코팅된 금속산화물이 부식으로 인해 RuO₂에서 RuO₄(yel)로 전해질에 용해됨으로 인한 전압상승으로 생각된다.

4-2-4. 표면특성조사

Fig. 10은 여러 가지 형태의 전극에 대해 0.5 M ZnSO₄ 용액에서 30시간 이상 전해했을 경우 전해전과 전해후의 표면 상태를 나타낸 광학 현미경 사진이다. 이 사진에서 보면 RuO₂의 경우에 코팅 표

Table 3. Experimental kinetic parameters for the oxygen evolution reaction on mixed oxide electrode of various SnO₂ mole ratio in 1 M H₂SO₄ solution at 25°C

Anodic material		a/V	b/V	α	i ₀ /mA·cm ⁻²
mol %	Metal oxide				
80/10/10	RuO ₂ -SnO ₂ -IrO ₂	0.114	0.058	0.443	0.140
70/20/10	RuO ₂ -SnO ₂ -IrO ₂	0.007	0.025	1.040	0.750
60/30/10	RuO ₂ -SnO ₂ -IrO ₂	0.027	0.031	0.831	0.420
50/40/10	RuO ₂ -SnO ₂ -IrO ₂	0.884	0.232	0.111	0.022

where α : Experimental transfer coefficient

i₀ : Exchange current density

면층이 심하게 부식되어 표면 코팅층의 일부가 전해 후에 떨어져 나간 것을 볼 수 있다. 그러나 10%의 SnO₂가 첨가된 전극의 경우 부식으로 인해 표면코팅층에 약간의 균열만이 나타나는 것으로 보아 산성용액 중에서 장시간 사용에 따른 내구성은 SnO₂를 첨가함으로써 더욱 증가되어진 것을 볼 수 있다. 이상의 결과에서 기존의 Ru-Ir계에 SnO₂를 첨가함으로써 과전압의 감소와 내구성의 증가를 확인할 수 있었으며, 이에 따라 본 연구에서는 SnO₂의 mole비를 변화시키면서 SnO₂의 첨가량에 따른 영향을 살펴보았다.

4-3. SnO₂의 농도가 전극의 전기화학적 특성에 미치는 영향

앞서 SnO₂의 첨가가 전극의 전도성 및 안정성에 효과적인 결과를 나타냄에 따라 첨가되는 SnO₂의 농도에 따른 전극의 전기화학적 특성을 조사하였다.

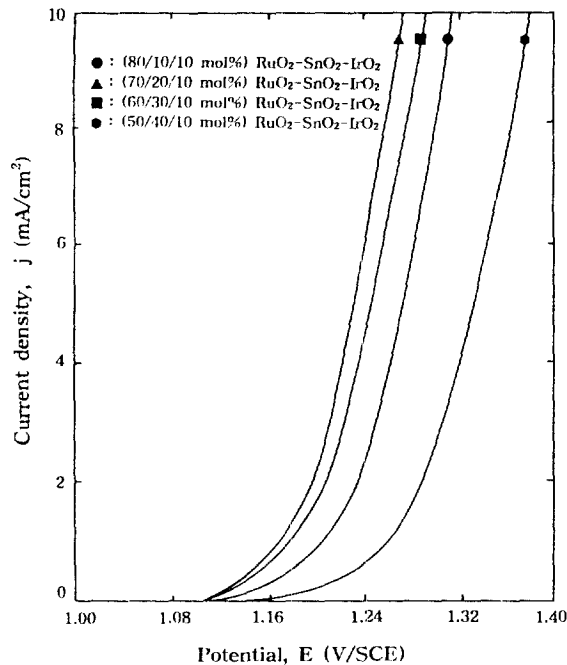
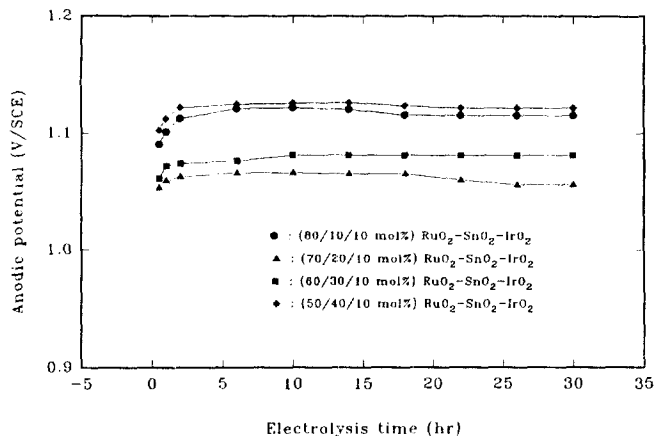
4-3-1. 전류-전위 곡선

Fig. 11은 25°C, 1 M H₂SO₄ 용액에서 다양한 mole 비의 SnO₂ 첨가에 따른 Tafel plot이다. Fig. 11에서 나타난 것처럼 산소발생 과전압은 20%의 SnO₂가 첨가된 전극의 경우 가장 낮은 과전압을 나타냈으며 30%, 10%, 40%의 순서로 과전압의 감소에 따른 전류밀도의 상승을 볼 수 있다. Table 3과 4는 앞서의 결과로 계산된 산소발생 과전압과 kinetic parameter를 나타낸 것이다.

여기서 100 mA/cm²의 전류밀도에서 20%의 SnO₂ 첨가시 0.121 V로 가장 낮은 과전압을 나타냈으며 40%의 SnO₂의 첨가시는 10%의 첨가시 0.381 V를 나타내는 경우보다 월등히 높은 1.950 V로 얻어졌다. 이러한 결과는 SnO₂가 너무 과량으로 존재하는 경우 RuO₂-IrO₂계의 solubility limit를 넘어서기 때문에 몇 개의 상으로 존재

Table 4. Oxygen overvoltage on mixed oxide electrode of various SnO₂ mole ratio in 1 M H₂SO₄

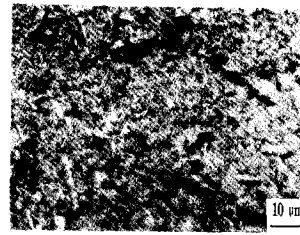
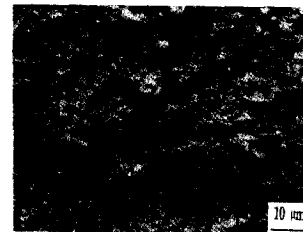
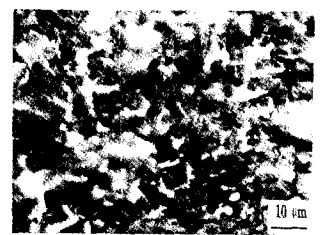
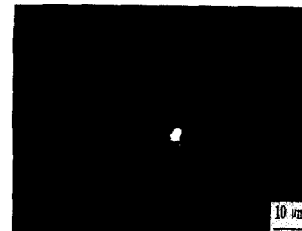
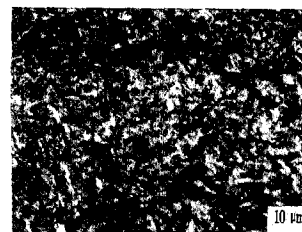
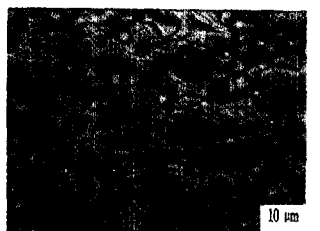
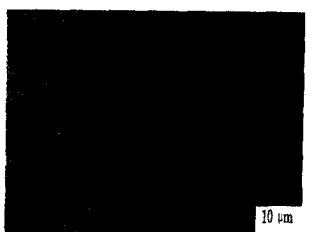
Anodic material		Overvoltage(V)		
mol %	Metal oxide	1 mA·cm ⁻²	10 mA·cm ⁻²	100 mA·cm ⁻²
80/10/10	RuO ₂ -SnO ₂ -IrO ₂	0.114	0.247	0.381
70/20/20	RuO ₂ -SnO ₂ -IrO ₂	0.007	0.064	0.121
60/30/10	RuO ₂ -SnO ₂ -IrO ₂	0.027	0.097	0.169
50/40/10	RuO ₂ -SnO ₂ -IrO ₂	0.884	1.417	1.950

**Fig. 12. Anodic polarization curves on mixed oxide electrode of various SnO₂ mole ratio in 1 M H₂SO₄ at 25°C.****Fig. 13. Time variation of anodic polarization at 50 mA/cm² on mixed oxide electrode of various SnO₂ mole ratio in 0.5 M ZnSO₄ at room temperature.**

하기 때문에 사료된다.

4-3-2. 양극 분극곡선

Fig. 12는 1 M H₂SO₄에서 다양한 mole 비의 SnO₂를 첨가한 혼합산화물 전극의 양극분극곡선을 나타내고 있다. Fig. 12에서 보는

(a) Before operation**(80/10/10 mol%) RuO₂-SnO₂-IrO₂****(b) Over an 30 hrs at 0.5M ZnSO₄****(70/20/20 mol%) RuO₂-SnO₂-IrO₂****Fig. 14-a. Optical micrographs on the mixed oxide electrode of various SnO₂ mole ratio.****(a) Before operation****(60/30/10 mol%) RuO₂-SnO₂-IrO₂****(b) Over an 30 hrs at 0.5M ZnSO₄****(50/40/10 mol%) RuO₂-SnO₂-IrO₂****Fig. 14-b. Optical micrographs on the mixed oxide electrode of various SnO₂ mole ratio.**

바와 같이 8 mA/cm²의 전류밀도에서 20%의 SnO₂를 첨가한 전극의 경우 10%의 SnO₂를 첨가한 전극보다는 41 mV 그리고 30% SnO₂를 첨가한 전극보다는 17 mV의 소극성(depolarization) 현상이 일어나는 것을 볼 수 있다.

4-3-3. 경시전위변화 측정

Fig. 13은 다양한 mole 비의 SnO₂가 첨가된 전극의 50 mA/cm²의 일정한 전류밀도하에서 시간 변화에 따른 양극전위를 나타낸 것이다. 그림에서 나타난 것과 같이 20%의 SnO₂를 첨가한 혼합산화물 전극의 경우 다른 혼합산화물 전극에 비해 낮은 양극전위에서 안정하게 나타나는 것으로 보아 20%의 SnO₂를 첨가한 전극이 가장 좋은 활성화 코팅층을 이루고 있음을 알 수 있다.

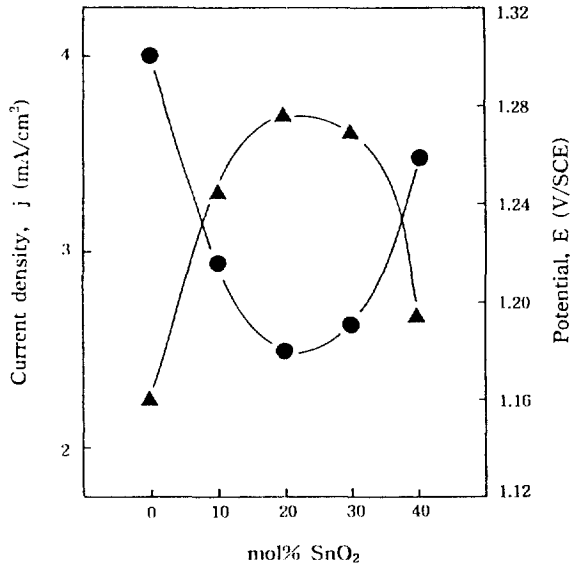


Fig. 15. Change in potential(●) and in current density(▲) for the oxygen evolution from 1 M H₂SO₄ at 25°C RuO₂+IrO₂+SnO₂ active layers.

4-3-4. 표면특성조사

Fig. 14-a, b는 다양한 mole비의 SnO₂를 첨가한 전극에 대한 0.5 M ZnSO₄ 용액에서 30시간 이상 전해했을 경우 전해전과 전해후의 표면 상태를 나타낸 광학 현미경 사진이다. 이 사진에서 보는 바와 같이 SnO₂의 첨가량이 10%, 20%, 30%, 40%로 증가함에 따라 전극 표면의 부식으로 균열이 줄어드는 것으로 보아 SnO₂의 첨가량이 증가함에 따라 전극표면의 안정성이 증가되는 것을 알 수 있다. Fig. 15는 다양한 mole비의 SnO₂가 첨가된 혼합산화물 전극에 대한 3 mA/cm²의 일정전류밀도와 1.24 V의 일정 전위 하에서의 전위변화 및 전류밀도 변화이다. SnO₂의 mole 비가 증가함에 따라 전류밀도는 증가하고 전위는 감소하며, SnO₂의 mole 비가 20%인 경우 가장 높은 전류밀도와 가장 낮은 전위를 나타내므로 SnO₂의 첨가량은 20%가 가장 적절할 것으로 사료된다. 이상의 결과에서 알 수 있듯이 20% 이상 SnO₂를 첨가할 경우 과전압이 가장 낮아지는 것으로 보아 20%의 SnO₂를 첨가한 혼합산화물 전극이 가장 좋은 활성화층을 이루고 있음을 확인할 수 있었다.

5. 결 론

본 연구에서 제조하여 사용한 20%의 SnO₂를 첨가한 혼합산화물 전극의 경우 기존에 사용되었던 RuO₂나 RuO₂-IrO₂계의 DSA 전극 보다 낮은 산소발생 과전압을 보였으며 SnO₂의 mole 비를 증가함에 따라 내구성이 증가됨을 알 수 있었다.

(1) 다양한 SnO₂ mole 비의 첨가에 따른 내구성은 40%>30%>20

%>10%(mol%) 순으로 증가되었으나

(2) RuO₂-SnO₂-IrO₂/Ti의 혼합산화물 전극에서 여러 mole 비의 SnO₂에 첨가에 따른 과전압의 감소는 20%>30%>10%>40% (mol%) 순으로 나타났다.

따라서 기존의 RuO₂나 RuO₂-IrO₂보다 비교적 가격이 저렴한 SnO₂를 20%(mol%) 첨가시킴으로 경제성과 내구성이 높은 전극을 제조할 수 있었다.

참고문헌

- Trasatti, S.: "Electrode of Conductive Metallic Oxide", Elsevier, Amsterdam(1980).
- Coulter, M. O.: "Modern Chloro-Alkali Technology", Ellis Horwood, London(1980).
- Iwakura, C., Harao, K. and Tamura, H.: *Electrochemical Acta*, **23**, 329(1977).
- Loutzy, R. O. and Leroy, R. L.: *J. Appl. Electrochemistry*, **8**, 549 (1978).
- 李柱性: "電氣化學", 普成文化社, pp. 167-168(1988).
- Hine, F., Yasuda, M. and Yoshida, T.: *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 211(1977).
- Loucka, T.: *J. Appl. Electrochem.*, **7**, 211(1977).
- Loucka, T.: *ibid.*, **11**, 143(1977).
- Angelimetta, G., Trasatti, S., Atanasosdka, L. J. D., Minevski, Z. S. and Atanasoski, R. T.: *Mater. Chem. Phys.*, **22**, 231(1989).
- Liszi, J., Barbieristi, A. and De Battisti, A.: *J. Appl. Electrochem.*, **23**, 615(1993).
- De Battisti, A., Brina, R., Gavelli, G., Benedetti, A. and Faghezzazi, G.: *J. Electroanal. Chem.*, **200**, 93(1985).
- Comninellis, C. and Vercesi, G. P.: *J. Appl. Electrochem.*, **21**, 335(1991).
- Burke, L. D. and McCarthy, M.: *Electrochim. Acta*, **29**, 211 (1984).
- Pourbaix, M.: "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", Nat. Assoc. of Corr. Eng., pp. 343(1974).
- Kuhn, A. T. and Mortimer, C. J.: *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 231 (1973).
- Galizzioli, D., Tantardini, F. and Trasatti, S.: *J. Appl. Electrochem.*, **4**, 57(1974).
- Pizzni, S., Buzzanka, G., Mari, C., Rossi, L. and Torchio, S.: *Met. Res. Bull.*, **7**, 449(1972).
- Doblhofer, K., Metikos, M., Ogumi, Z. and Gerisher, H.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **82**, 1046(1978).
- Lodi, G., Bighi, C. and DeAsmundis, C.: *Mater. Chem.*, **1**, 177 (1976).
- Bockris, J. and Reddy, A.: "Modern Electrochemistry", N.Y., p. 862(1970).