

RuO₂-SnO₂-IrO₂/Ti계 혼합산화물 전극의 양극산화에 대한 희토류원소의 영향

이진식 · 이철태[†] · 윤경석*

단국대학교 공과대학 화학공학과

*한국과학기술연구원 화공부

(1996년 3월 13일 접수, 1996년 12월 4일 채택)

Effect of Rare Earth Element on the 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 13 March 1996; accepted 4 December 1996)

요 약

RuO₂-SnO₂-IrO₂/Ti계 혼합산화물 전극에 여러 가지 희토류원소를 첨가하였을 경우 첨가함에 따라 낮은 산소발생 과전압과 좋은 내구성을 갖게 되었다. 그리고 희토류원소를 첨가하였을 경우 첨가하지 않았을 경우보다 모두 내구성이 향상되었으며, Ho₂O₃>Sm₂O₃>Er₂O₃>Y₂O₃>Nd₂O₃>La₂O₃의 순서로 산소발생 과전압이 감소되었다. 또한 가장 낮은 산소발생 과전압을 나타낸 Ho₂O₃의 첨가량은 1 wt%의 경우가 가장 좋았다.

Abstract—Adding of rare earth elements such as Ho₂O₃, Sm₂O₃, Er₂O₃, Y₂O₃, Nd₂O₃, and La₂O₃, on the RuO₂-SnO₂-IrO₂/Ti mixed oxide electrode enhanced the durability of this mixed oxide electrode, respectively. In every case of the addition of various rare earth element, durability was enhanced and oxygen evolution overvoltage was decreased in order of Ho₂O₃>Sm₂O₃>Er₂O₃>Y₂O₃>Nd₂O₃>La₂O₃. When 1 wt% of Ho₂O₃ oxide was doped especially, the oxygen evolution overvoltage of that electrode become lower than that of the mixed oxide electrode itself.

Key words: Mixed Oxide Electrode, Rare Earth Elements, Overvoltage

1. 서 론

전해공업의 효율적인 공정조업을 위해서 해결되어야 할 주요한 문제점은 양극에서 발생하는 높은 과전압과 전극의 부식성이다. 특히 강산, 강알칼리성으로 된 전해액에서의 전해공정인 경우 그 부식성은 더욱 심각하여 높은 내식성을 가진 안정적인 전극의 사용여부는 공정의 성패를 좌우할 만큼 중요하다. 이러한 관점에서 낮은 양극과전압과 높은 내식성을 갖는 전극개발을 목적으로 제조된 전극이 소위 DSA(Dimensionally Stable Anode) 전극이다. 이 DSA 전극은 주로 RuO₂, IrO₂, Co₂O₃ 등[5]의 금속산화물이 주로 이용되고 있으나 내식성을 보강기 위해 Ta₂O₅[6], TiO₂[7,8], MnO₂[9,10] 등을 첨가한 이성분계 혼합산화물 전극이 제안되어 연구되었다. 그러나 이성분계 혼합산화물 전극의 전도성이 떨어지므로 최근에는 이들의 성능을 보다 향상시키고자 삼성분계 혼합산화물 전극이 고려되었으며, RuO₂-TiO₂-SnO₂계 등이 제안된 바 있다[11]. 저자들도 이미 전보[12]에서 RuO₂-IrO₂/Ti의 이성분계 전극에 SnO₂를 첨가한 삼성분계 복합산화물 전극을 개발한 바 있으며, 그 결과 기존의 DSA

전극보다 낮은 산소과전압과 내식성이 증가됨을 확인하였다. 그러나 실제 전해공정에 적용을 위해서는 보다 높은 내식성에 대한 연구가 계속 진행되어야 하며, 본 연구도 이러한 연구의 일환으로 기존에 개발된 전극보다 내식성이 우수한 전극의 개발을 목적으로 희토류원소를 첨가하여 이의 양극특성을 조사하고자 하였다. 본 연구에서 첨가제로서 희토류원소의 선택은 희토류원소의 4f궤도가 불완전하게 충전되어 있어서 이 4f궤도의 전자수와 이들 전자의 거동에 따라 자기, 광학, 발광, 전기 및 열화학 등의 물성이 변화함에 있다. 즉 기질의 금속 및 세라믹에 소량의 희토류 성분을 첨가해도 성질을 변화시킬 수 있으므로 전극의 성능을 향상시킬 수 있으며, 미량 첨가로 마그네슘 합금에 강도 및 크리프저항의 증가 등에 효과가 있는 것처럼 내구성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대되기 때문이다[13].

따라서 본 연구에서는 RuO₂-IrO₂-SnO₂/Ti계 혼합산화물 전극에 Ho₂O₃, Sm₂O₃, Er₂O₃, Y₂O₃, Nd₂O₃, La₂O₃ 등 여러 가지 희토류 금속산화물을 미량 첨가하여 전극의 전기화학적 특성 변화와 활성화 층간의 기계적·화학적 특성의 보강에 따른 전극의 내식성의 향상 가능성을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 시 료

본 실험에서 혼합산화물 제조시 사용한 시약인 RuCl₃·H₂O 및 Ir-Cl₃와 SnCl₄·xH₂O는 시판용 특급시약이며, 첨가제로 사용한 희토류 금속 산화물 Ho₂O₃, Sm₂O₃, Er₂O₃, Y₂O₃, Nd₂O₃, La₂O₃ 등은 모두 순도 99% 이상의 특급시약을 사용하였다. 또한 소지금속으로는 내식성이 강한 순도 99%의 금속 titanium mesh를 사용하였다.

2-2. 전극 제조 및 전기화학적 특성 실험

전극 제조과정, 열처리 과정 및 전기화학적 특성실험 등 실험의 진행과정은 전보[12]와 동일하다. 단지 미량 첨가제로 사용될 산화물 형태의 희토류 성분들은 5 M HCl에 용해시켜 염화물의 형태로 만든 다음 적정량을 첨가하여 피복용액으로 사용하였다. 본 연구에서는 희토류원소 17종 가운데 Ho₂O₃, Sm₂O₃, Er₂O₃, Y₂O₃, Nd₂O₃, La₂O₃가 주요 검토대상이 된 이유는 이들 희토류원소들이 해당 염화물로 제조가 용이한데 있다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 희토류산화물의 종류에 따른 영향

3-1-1. 전류-전위 곡선

Fig. 1은 25 °C, 1 M H₂SO₄ 용액에서 다양한 종류의 희토류 금속산화물이 첨가된 전극의 Tafel plot이다. Fig. 1에 나타난 것처럼 산소 발생 과전압은 1 wt%의 Ho₂O₃가 첨가된 혼합산화물 전극이 가장 낮은 과전압을 나타냈으며, Sm₂O₃, Er₂O₃, Y₂O₃, Nd₂O₃, La₂O₃의 순서로 과전압의 감소에 따른 전류밀도의 상승을 나타내고 있음을 볼 수 있다. 또한 희토류원소를 첨가하지 않은 전극보다는 Ho₂O를 첨가한 전극을 제외하고는 다소 높은 과전압을 나타냈으나 전보[12]에서 측정된 RuO₂-IrO₂/Ti 등의 기존에 DSA 전극보다는 낮은 산소발생 과전압을 나타내므로 DSA 전극에서 가장 문제가 되는 내식성의 문제를 해결할 수 있다면 실제 전해공정에 효과적으로 적용이 가능할 것이다. Table 1과 2는 Fig. 1에서 Butler-Volmer식에 의해 η와 ln i₀인 관계를 나타낸 Tafel식을 통해 계산된 과전압 및 속도론적 결과이다. Table 1에서 Ho₂O₃를 첨가한 경우의 전이계수 α가 가장 크게 나타나고 있으며, 이는 여러 가지 희토류원소를 첨가할 경우 Ho₂O₃가 희토류원소를 첨가하지 않은 경우보다도 더 좋은 활성을 나타내고 있으며, Table 2의 과전압을 계산한 결과와도 일치하는 것을 알

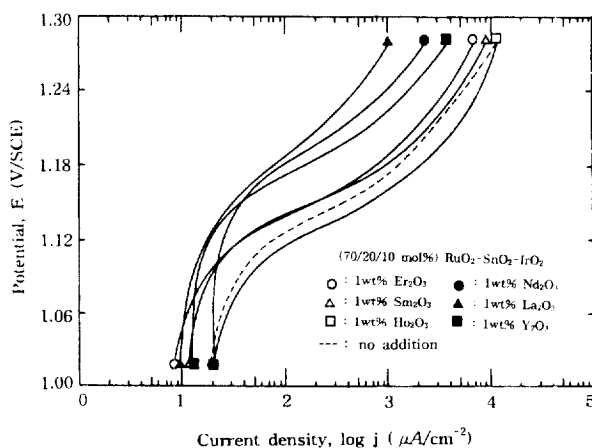


Fig. 1. Tafel's plot of mixed oxide electrode doped various rare earth oxide in 1 M H₂SO₄ solution at 25 °C.

수 있다. 즉 100 mA/cm²의 전류밀도에서 1 wt%의 Ho₂O₃를 첨가할 때 0.113 V로 희토류원소가 첨가되지 않은 혼합산화물 전극보다도 100 mA/cm²에서 8 mV 더 낮은 과전압을 나타냈으며, La₂O₃의 경우 2.154 V로 가장 높은 과전압을 나타냈다.

A. N. Vlasov 등의 연구결과에서 ZrO₂에 여러 가지 희토류원소를 첨가하여 전도도를 측정된 결과 첨가된 희토류원소의 크기가 전도도에 영향을 미치는 것을 확인한 바 있다[14]. 본 연구에서도 희토류원소의 크기가 영향을 미칠 것으로 생각되며, 실제 측정결과 첨가된 원소의 이온반경이 0.99-1.04 Å인 La, Nd 등을 첨가했을 때 높은 과전압을 나타냈으며, 원소의 이온반경이 0.87-0.97 Å인 Sm, Er, Ho, Y 등은 비교적 낮은 과전압을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다. La, Nd 등이 매우 높은 과전압을 나타낸 것은 Sm, Er, Ho, Y보다 이온 반경이 크므로 상대적으로 복합산화물을 형성하기 어렵기 때문에 높은 과전압을 나타낸 것으로 생각된다.

3-1-2. 양극 분극곡선

Fig. 2는 1 M H₂SO₄에서 다양한 희토류 산화물을 첨가한 전극의 양극분극곡선을 나타내고 있다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 8 mA/cm²의 전류밀도에서 1 wt%의 Ho₂O₃를 첨가한 전극의 경우 희토류 금속산화물을 첨가하지 않은(70/20/10 mol%) RuO₂-SnO₂-IrO₂/Ti 전극에 비해 5 mV 그리고 1 wt%의 Sm₂O₃를 첨가한 전극보다는 15 mV가 낮은 소극성(depolarization) 현상이 일어나는 것을 볼 수 있다.

3-1-3. 경시전위변화 측정

Fig. 3은 다양한 종류의 희토류 금속산화물이 첨가된 전극의 산성 용액에서 장시간 사용에 따른 안정성을 확인하기 위해서 0.5 M의 Zn-SO₄ 용액에서 50 mA/cm²의 일정한 전류밀도하에서 시간 변화에 따른 양극전위를 측정된 것이다.

Fig. 3에 나타난 것처럼 1 wt%의 Ho₂O₃를 첨가한 혼합산화물 전극의 경우 장시간 동안 강산용액에서 사용할 때 다른 혼합산화물 전극

Table 1. Experimental kinetic parameters for the oxygen evolution reaction on mixed oxide electrode doped various rare earth oxide 1 M H₂SO₄ solution at 25 °C

Anodic material			a/V	b/V	α	$i_0/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$
Dopant	mole%	Metal oxide				
Er ₂ O ₃	70/20/10	RuO ₂ -SnO ₂ -IrO ₂	0.0273	0.0372	0.6902	0.48
Sm ₂ O ₃	70/20/10	RuO ₂ -SnO ₂ -IrO ₂	0.0104	0.0292	0.8793	0.70
Ho ₂ O ₃	70/20/10	RuO ₂ -SnO ₂ -IrO ₂	0.0025	0.0239	1.0743	0.90
Nd ₂ O ₃	70/20/10	RuO ₂ -SnO ₂ -IrO ₂	0.1490	0.3340	0.0768	0.64
La ₂ O ₃	70/20/10	RuO ₂ -SnO ₂ -IrO ₂	0.9217	0.2678	0.0958	0.03
Y ₂ O ₃	70/20/10	RuO ₂ -SnO ₂ -IrO ₂	0.1664	0.0754	0.3405	0.11
no addition	70/20/10	RuO ₂ -SnO ₂ -IrO ₂	0.007	0.025	1.040	0.750

where α: Experimental transfer coefficient, i₀: Exchange current density.

Table 2. Oxygen overvoltage on mixed oxide electrode doped various rare earth oxide in 1 M H₂SO₄

Anodic material			Overvoltage(V)		
Dopant	mole%	Metal oxide	1 mA·cm ⁻²	10 mA·cm ⁻²	100 mA·cm ⁻²
Er ₂ O ₃	70/20/10	RuO ₂ -SnO ₂ -IrO ₂	0.027	0.113	0.198
Sm ₂ O ₃	70/20/10	RuO ₂ -SnO ₂ -IrO ₂	0.010	0.078	0.145
Ho ₂ O ₃	70/20/10	RuO ₂ -SnO ₂ -IrO ₂	0.003	0.057	0.113
Nd ₂ O ₃	70/20/10	RuO ₂ -SnO ₂ -IrO ₂	0.149	0.216	0.282
La ₂ O ₃	70/20/10	RuO ₂ -SnO ₂ -IrO ₂	0.921	1.538	2.154
Y ₂ O ₃	70/20/10	RuO ₂ -SnO ₂ -IrO ₂	0.075	0.458	0.842
no addition	70/20/10	RuO ₂ -SnO ₂ -IrO ₂	0.007	0.064	0.121

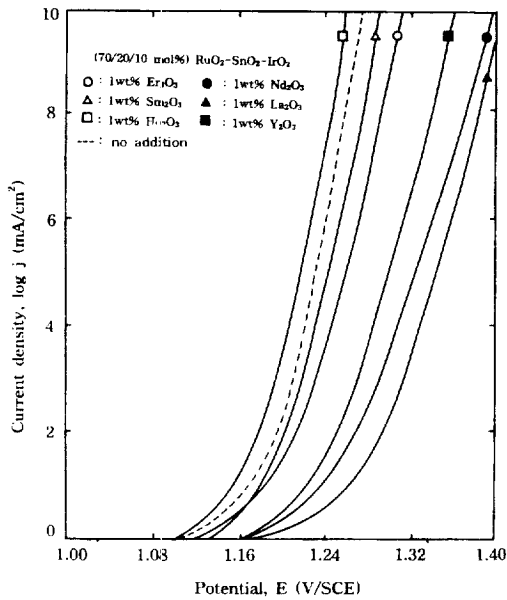


Fig. 2. Anodic polarization curves on mixed oxide electrode doped various rare earth oxide in 1 M H_2SO_4 solution at 25 °C.

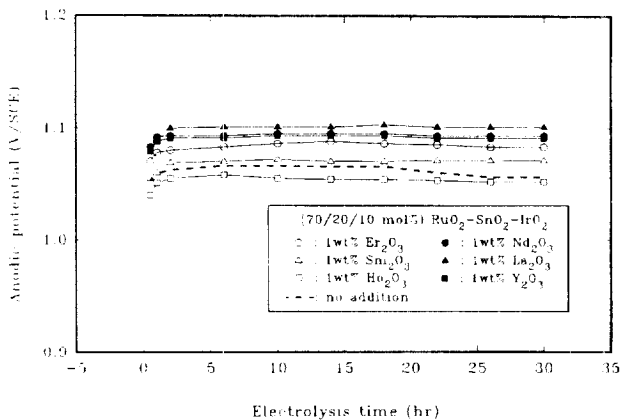


Fig. 3. Time variation of anodic polarization at 50 mA/cm^2 on mixed oxide electrode doped various rare earth oxide in 0.5 M ZnSO_4 at room temperature.

에 비해 낮은 양극전위에서 안정하게 나타나는 것으로 보아 1 wt%의 Ho_2O_3 를 첨가한 전극이 가장 좋은 활성화 코팅층을 이루고 있음을 알 수 있다. 이는 앞서의 Tafel plot에서 얻은 결과와도 일치하는 것을 볼 수 있다.

3-1-4. 표면특성조사

Fig. 4-a와 4-b는 다양한 종류의 희토류 금속산화물을 첨가한 전극에 대해 0.5 M ZnSO_4 용액에서 30시간 이상 전해했을 경우 전해전과 전해후의 표면 상태를 나타낸 광학현미경 사진이다. 이 사진에서 보는 바와 같이 Ho_2O_3 와 Y_2O_3 를 첨가한 전극 모두 30시간 이상 전해 후에 표면층이 균일한 것으로 볼 수 있으며, Fig. 4-b에서 보는 것처럼 다른 여러 희토류 금속산화물을 첨가한 것도 전해후 표면에 균일이 없는 균일한 상태인 것으로 볼 수 있다. 따라서 희토류원소를 첨가하였을 때 전보[12]의 첨가하지 않은 경우보다 내구성이 크게 향상된 것을 알 수 있다. 이상의 결과에서 여러 가지 희토류원소를 첨가하였을 때 첨가하지 않은 경우보다 Ho_2O_3 를 첨가한 경우를 제외하고 다소 높은 과전압을 나타냈으나 전해후 표면이 균일한 것으로 보아 희토류원소를 첨가하지 않은 경우보다 내구성이 향상된 것으로

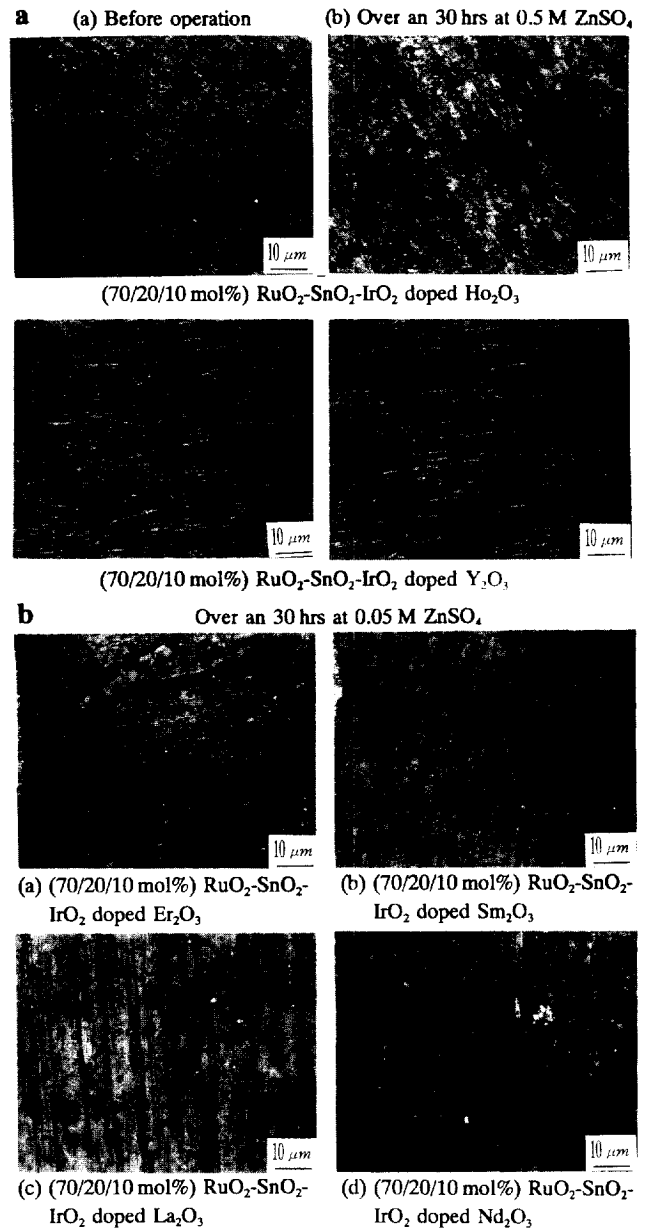


Fig. 4. Optical micrographs of the mixed oxide electrode doped various rare earth oxide.

로 사료된다.

3-2. 희토류원소 Ho_2O_3 의 농도에 따른 영향

여러 가지 희토류원소를 첨가한 결과 1 wt% Ho_2O_3 를 첨가한 경우가 가장 낮은 과전압으로 인한 좋은 전기화학적 특성을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다. 이상의 결과에 따라 Ho_2O_3 의 무게비를 변화시켜 가면서 첨가량에 따른 영향을 살펴보았다.

3-2-1. 전류-전위 곡선

Fig. 5는 다양한 양의 희토류 산화물을 첨가한 혼합산화물 전극의 Tafel plot이다. Fig. 5에서 나타난 것처럼 1 wt%의 Ho_2O_3 를 첨가한 혼합산화물 전극에서 가장 낮은 산소발생 과전압으로 인한 전류밀도의 상승을 볼 수 있다.

Table 3과 4는 앞서의 결과에서 얻어진 산소발생 과전압과 속도론적인 결과이다. 이 Table 4를 보면 100 mA/cm^2 의 전류밀도에서 1 wt%의 Ho_2O_3 의 경우 0.113 V로 가장 낮은 과전압을 나타냈으나 2

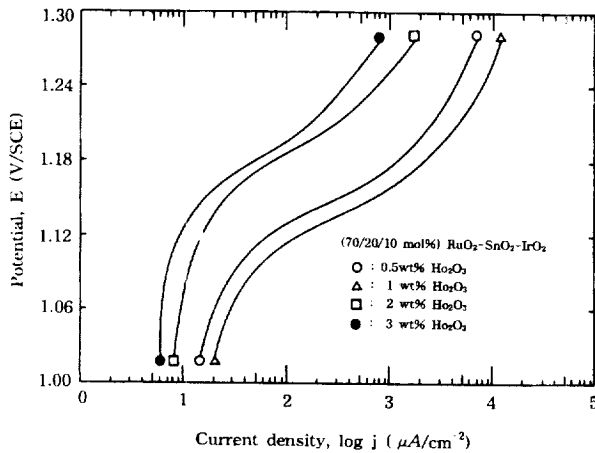


Fig. 5. Tafel's plot of mixed oxide electrode doped Ho₂O₃ of various weight ratio in 1 M H₂SO₄ solution at 25 °C.

Table 3. Experimental kinetic parameters for the oxygen evolution reaction on mixed oxide electrode doped Ho₂O₃ of various weight ratio in 1 M H₂SO₄ solution at 25 °C

Weight %	a/V	b/V	α	$i_0/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$
0.5	0.0066	0.0938	0.6775	0.84
1	0.0025	0.0239	1.0743	0.90
2	0.4820	0.8760	0.1498	0.06
3	1.3510	2.2030	0.0693	0.03

where α : Experimental transfer coefficient, i_0 : Exchange current density.

Table 4. Oxygen overvoltage on mixed oxide electrode doped Ho₂O₃ of various weight ratio in 1 M H₂SO₄

Weight %	Overvoltage(V)		
	1 mA · cm ⁻²	10 mA · cm ⁻²	100 mA · cm ⁻²
0.5	0.007	0.094	0.181
1	0.003	0.057	0.113
2	0.482	0.876	1.271
3	1.351	2.203	3.056

wt% Ho₂O₃를 첨가한 혼합산화물 전극의 경우 1.271 V로 급격히 과전압이 증가하고 있는 것을 볼 수 있다. 이는 2 wt% 이상의 Ho₂O₃를 첨가한 혼합산화물의 경우 열처리를 통해서 혼합산화물들이 기질에 solid-solution을 형성함으로 균일한 코팅층을 이루어야 하나 rutile형 산화물인 RuO₂, IrO₂, SnO₂의 이온반경보다 상대적으로 큰 이온반경을 갖는 Ho₂O₃가 과량으로 들어감으로 solid-solution limit를 넘어서 완전한 solid-solution을 이루지 못하므로 금속산화물들의 일부가 떨어져 나가므로 인해서 생긴 과전압의 상승으로 사료된다.

3-2-2. 양극 분극곡선

Fig. 6은 1 M H₂SO₄에서 다양한 무게비의 희토류 금속산화물이 첨가된 전극에 대한 양극분극곡선을 나타내고 있다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 8 mA/cm²의 전류밀도에서 1 wt%의 희토류 금속산화물을 첨가한 전극의 경우 0.5 wt%의 희토류 금속산화물을 첨가한 전극에 비해 25 mV의 소극성 효과가 있음을 볼 수 있다.

3-2-3. 경시전위변화 측정

Fig. 7은 다양한 무게비의 희토류 금속산화물이 첨가된 전극의 50 mA/cm²의 일정한 전류밀도하에서 시간 변화에 따른 양극전위를 나타낸 것이다.

Fig. 7에 나타난 것처럼 1 wt%의 Ho₂O₃를 첨가한 혼합산화물 전극

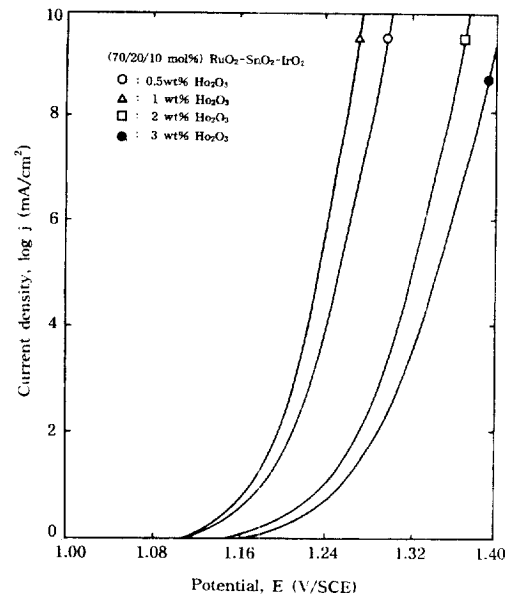


Fig. 6. Anodic polarization curves on mixed oxide electrode doped Ho₂O₃ of various weight ratio in 1 M H₂SO₄ solution at 25 °C.

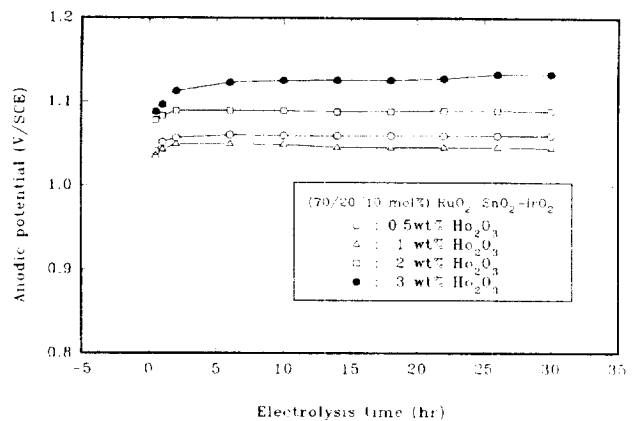


Fig. 7. Time variation of anodic polarization at 50 mA/cm² on mixed oxide electrode doped Ho₂O₃ of various weight ratio in 0.5 M ZnSO₄ at room temperature.

의 경우가 가장 낮은 양극전위에서 안정하게 나타나는 것으로 보아 1 wt%의 Ho₂O₃를 첨가한 전극이 가장 좋은 활성화 코팅층을 이루고 있음을 알 수 있었다. 그러나 2 wt% 이상의 Ho₂O₃를 첨가한 혼합산화물의 경우 높은 양극전위에서 전해가 진행되며, 3 wt%의 Ho₂O₃를 첨가한 혼합산화물 전극은 시간이 지남에 따라 전위가 높아지는 것을 볼 수 있다. 이것은 앞서 설명한 바와 같이 rutile형 산화물보다 이온반경이 큰 Ho₂O₃가 과량으로 들어가서 열처리를 통한 혼합산화물의 형성시 이들의 일부가 떨어져 나가서 생긴 전위의 상승으로 사료된다.

3-3. 코팅층의 두께 및 표면상태

Fig. 8은 희토류 금속산화물 Ho₂O₃가 첨가된 혼합산화물 전극과 희토류 금속산화물이 첨가되지 않은 혼합산화물 전극의 단면을 나타낸 주사현미경사진이다.

Fig. 8에 나타난 것처럼 Ho₂O₃를 첨가되지 않은 혼합산화물 전극의 경우 30시간 이상 강산 용액에서 전해시 표면이 부식되어 불균일한 층을 이루고 있으나 Ho₂O₃를 첨가한 혼합산화물 전극의 경우 전

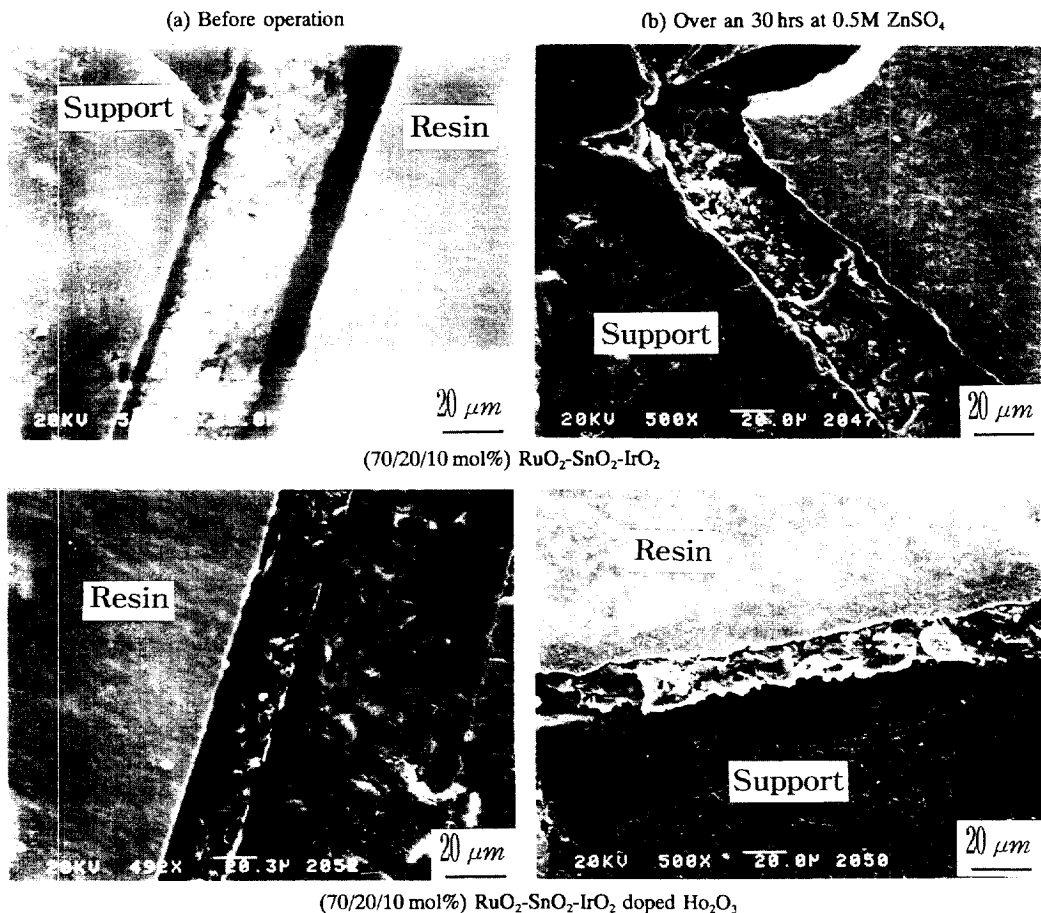


Fig. 8. Scanning electron micrographs of the cross sections made on sample cut from mixed oxide anodes.

해후에도 균일한 표면층을 이루고 있음을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 $\text{RuO}_2\text{-SnO}_2\text{-IrO}_2/\text{Ti}$ 계의 혼합산화물 전극에 여러 가지 성분의 희토류 금속산화물을 미량 첨가하여 내구성을 증가시키고자 하였으며, 이에 대한 결과는 다음과 같다.

(1) 희토류원소를 첨가하였을 때 첨가하지 않은 경우보다 모두 내구성이 향상되었다.

(2) $\text{RuO}_2\text{-SnO}_2\text{-IrO}_2$ 계의 혼합산화물에 각종 미량 희토류원소의 첨가는 과전압의 변화를 가져왔으며, 과전압의 감소는 $\text{Ho}_2\text{O}_3 > \text{Sm}_2\text{O}_3 > \text{Er}_2\text{O}_3 > \text{Y}_2\text{O}_3 > \text{Eu}_2\text{O}_3$ 순으로 나타났다. 그리고 Ho_2O_3 를 첨가할 경우는 희토류원소를 첨가하지 않았을 때보다도 더 낮은 과전압을 나타내었다.

(3) 가장 과전압이 낮은 Ho_2O_3 의 양을 변화시켰을 때 1% > 0.5% > 2% > 3% (wt%) 순으로 과전압의 감소가 나타났다.

참고문헌

1. Fukuda, K., Iwakura, C. and Tamura, H.: *Electrochimica Acta*, **23**, 613(1978).
2. Arikado, T., Iwakura, C. and Tamura, H.: *Electrochimica Acta*, **22**, 513(1977).
3. Kuhn, A. T. and Mortimer, C. J.: *J. Appl. Electrochem.*, **2**, 283(1972).
4. Noguchi, F., Matsumura, S., Mitamura, T. and Arai, Y.: *Denki Kagaku*, **52**(5), 276(1984).
5. Trasatti, S.: *Electrochimica Acta*, **29**(11), 1503(1984).
6. Rolewicz, J., Plattner, E. and Hinden, J.: *Electrochimica Acta*, **33**(4), 573(1988).
7. Matsumoto, Y., Tazawa, T., Muroi, N. and Sato, E.: *J. Electrochem. Soc.*, **133**(11), 2257(1986).
8. Battisti, A. D. and Brina, R.: *J. Electroanal. Chem.*, **200**, 93(1985).
9. Azim, A. A., Kolta, G. A. and Askar, M. H.: *Electrochimica Acta*, **17**, 291(1972).
10. Morita, M., Iwakura, C. and Tamura, H.: *Electrochimica Acta*, **23**, 331(1978).
11. Boodts, J. F. C. and Trasatti, S.: *J. Electrochem. Soc.*, **137**(12), 3784(1990).
12. 이진식, 이철태, 윤경석: 화학공학, **34**(1), 135(1996).
13. 김상철: "희토류금속의 제조와 응용", 산업기술원(1989).
14. Vlasov, A. N. and Shulik, I. G.: *Sov. Electrochemistry*, **26**(7), 828 (1990).