

폐수처리용 전착 이산화납전극의 전해촉매활성 및 성능에 관한 연구

김재관[†] · 최병선

한국전력연구원 수화력발전연구실
(1996년 5월 3일 접수, 1996년 12월 10일 채택)

A Study on the Electrocatalytic Activities of Electrodeposited Lead Dioxide Electrodes for the Waste-water Treatment and It's Performances

Jae Kwan Kim[†] and Byung Sun Choi

Steam Power Generation Research Laboratory, Korea Electric Power Research Institute
(Received 3 May 1996; accepted 10 December 1996)

요 약

본 연구는 폐수처리를 위한 오존발생에 사용되는 높은 전해촉매활성과 내구성을 가지는 이산화납전극을 제작하는데 목적이 있다. 티타늄 지지체상에 sodium lauryl sulfate, sodium dodecylbenzenesulfate와 같은 음이온 계면활성제를 HClO₄ 지지전해질에 첨가하여 전착한 β -PbO₂의 특성 및 전해촉매활성은 XRD, SEM, cyclic voltammograms, 매크로전해를 이용하여 검토하였다. XRD분석결과 음이온 계면활성제의 존재하에 전착한 β -PbO₂ 필름은 순수한 β -PbO₂ 필름과 마찬가지로 정방정계구조를 나타냈다. SEM결과 음이온 계면활성제들은 전착층의 결정입자크기를 작게 하는 경향이 나타났다. 음이온 계면활성제의 존재하에 전착한 β -PbO₂ 전극은 1.0 M H₂SO₄ 지지전해질에서 dimethyl sulfoxide, benzaldehyde의 양극산화에 대한 전해촉매활성을 향상시켰다. 전해촉매현상은 음이온 계면활성제를 전해액에 첨가할 때 전착층에 생성된 표면활성의 결과로 결론지어지며, 표면활성은 양극산소전달반응에서 전달되는 수산화라디칼을 흡착할 수 있는 표면사이트를 증가시켰다. 티타늄마드래스에 전착시킨 이산화납전극을 이용하여 과염소산용액으로부터 오존발생에 대한 전극성능과 내구성을 검토하였다. HClO₄ 지지전해질에 sodium lauryl sulfate와 NaF를 첨가하여 전착한 PbO₂ 전극이 가장 높은 전류효율과 내구성을 가짐을 확인하였다.

Abstract— This research is aimed to manufacturing of lead dioxide electrode having high electrocatalytic activity and durability for the ozone evolution to treat waste water. The characteristics and electrocatalytic activities of β -PbO₂ deposited electrochemically on titanium substrate by added anionic surfactants such as sodium lauryl sulfate, sodium dodecylbenzenesulfate in HClO₄ supporting electrolyte were investigated by using XRD, SEM, cyclic voltammograms, and macro-electrolysis. Results of XRD analysis ascertained that β -PbO₂ films electrodeposited in the presence of anionic surfactant have the same tetragonal structure as pure β -PbO₂ films. The SEM results showed that these anionic surfactants tend to diminish crystal size of the deposited layer. The β -PbO₂ electrodes electrodeposited in the presence of anionic surfactant improved significantly electrocatalytic activity for anodic oxidation of dimethyl sulfoxide, benzaldehyde in 1.0 M H₂SO₄ supporting electrolyte. The observed electrocatalytic phenomenon is concluded to be the beneficial consequence of surface activity generated on deposited layer when anionic surfactant was added to electrolyte, and surface activity increased surface sites capable of adsorbing hydroxyl radical which are transferred in the anodic oxygen transfer reaction. Electrode performance and durability for the evolution of ozone in perchloric acid solution with using lead dioxide electrodes electrodeposited on titanium madras have been investigated. It was ascertained that the PbO₂ electrode electrodeposited by adding sodium lauryl sulfate and NaF in HClO₄ supporting electrolyte showed the highest current efficiency and durability.

Key words: Waste Water, Lead Dioxide, Electrodeposition, Electrocatalytic Activity, Oxygen Overvoltage

1. 서 론

1970년대 이후 급속한 산업발달과 도시의 인구집중화로 인해 양적인 뿐만 아니라 질적인 면으로 처리하기 어려운 산업폐수 및 생활폐수의 배출로 수질오염이 심각해 지고 있다[1]. 수처리 및 폐수처리

방법으로는 대부분 염소처리법을 이용하고 있으나 최근에 염소처리법에 의한 수돗물 중 발암물질로 알려진 THM(trihalomethane)의 생성이 문제됨에 따라 오존에 의한 수처리법에 관심이 집중되고 있다.

오존은 산화력이 강하여 물의 살균, 산업 및 생활폐수의 탈취, 폐지의 탈색제로서 이용되어 왔으며, 염소를 대용할 살균제로서 각광

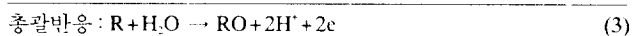
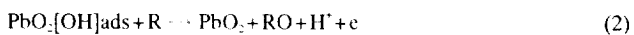
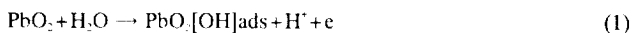
을 받고 있다. 오존은 주로 무성방전법에 의해 제조되고 있는데 이 경우 오존의 생성과 분해가 동시에 일어나며 공기를 원료로 할 경우 1-2%, 산소를 사용할 경우에는 4-6%의 낮은 농도의 오존 밖에 생성되지 않고 공기를 원료로 할 경우 NO_x 등의 공해성 부산물이 동시에 생성된다[2].

무성방전법을 대용할 전해법에 의한 오존발생전극으로 사용되는 이산화납(PbO₂)은 비교적 전기저항이 낮고 산소과전압이 높기 때문에 산업 및 생활폐수의 직접적 전기분해, 해수의 전기분해, 유기전해합성 등의 양극재료로서 널리 사용된다[3]. 이산화납 전극을 이용한 폐수의 직접적인 전기분해, 오존의 발생 및 유기전해 합성 등은 양극산화반응에 의해 이루어질 수 있다.

양극산화반응은 수용액상에서 산소전달에 의해 이루어지며, 질산납 수용액 중에서 비화학양론적 화합물(nonstoichiometric compound) PbO₂(1.9 < x < 2.0)로서 양극에 전해 석출되면서 형성된 이산화납의 격자결함(lattice defects)은 양극산소 전달반응(anodic oxygen transfer reaction)에 촉매역할을 한다고 보고되어 있다[4].

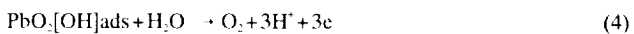
이산화납은 산소과전압이 큰 백금전극과는 달리 특이한 촉매능을 가지고 있어 toluene, p-xylene, naphthalene, aniline, starch의 유기전해 산화반응에 양극재료로도 사용되며[5], 백금에 비해 경제성이 있으므로 새로운 용도의 유기 및 무기 전해공정용 전극개발에 활용이 기대된다. 전착 이산화납은 전착조건에 따라 α 및 β형 결정이성체가 석출되며, 사방정계(orthorhombic) 구조의 α-PbO₂는 알칼리성전해액에서 석출되고 정방정계(tetragonal)구조의 β-PbO₂는 산성전해액에서 석출되는데, 이들 중 폐수의 전기분해, 오존발생 및 양극산화용 재료로는 산소과전압이 높은 β-PbO₂가 유용하다[6]. 그러나 순수한 β-PbO₂전극은 상업적으로 중요한 양극전해합성반응에 있어 속도론적인 한계가 있기 때문에[7], 본 연구는 산업폐수 및 생활폐수 처리를 위한 오존발생용 전극개발의 기초연구로서 β-PbO₂전극의 양극산소 전달반응에 대한 전해촉매활성과 내구성을 향상시키는 것이 목적이다.

이산화납전극에서 수산화라디칼의 흡착에 의해 일어나는 양극산소 전달반응은 다음과 같이 예상할 수 있다.



여기서 R: 반응물, RO: 산화생성물

(3)의 목적반응과 경쟁적으로 일어날 수 있는 산소발생 부반응은 (4)와 같다.



본 연구에서는 (4)와 같은 산소발생의 부반응속도가 낮고 (3)의 산소전달반응과 같은 선택적 촉매반응의 활성이 높은 β-PbO₂ 전극을 전착시키기 위하여 부동태금속인 티타늄지지체에 과염소산을 첨가한 강산성전해액에서 전착을 행하였다.

전극제련의 활성화에 유기첨가제의 영향을 검토하기 위하여 각종 유기첨가제를 첨가한 질산납수용액에서 전착시킨 이산화납의 산소과전압을 검토하였다. 그 중 산소과전압이 높게 나타난 β-PbO₂의 전극특성을 XRD, SEM, AES, cyclic voltammograms으로 분석하였고 전해촉매활성을 dimethyl sulfoxide, benzaldehyde의 양극산화에 대한 반응속도 상수를 구하여 비교, 검토하였다. 또한 실제 공업전해에 대한 경제성을 평가하기 위해 마드래스형 티타늄금속 지지체에 이산화납을 전착시켜 오존 발생에 대한 매크로전해를 통해 전극의 성능 및 내구성을 검토하였다.

2. 실험방법

2-1. 시약 및 지지체금속 전처리

이산화납전착에 사용한 Pb(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂는 Aldrich제 일급시약이고 H₂SO₄, HClO₄, NaF는 Junsei제, 유기첨가제는 모두 Hayashi제, sodium lauryl sulfate, sodium dodecylbenzenesulfate, polyethylene glycol triton × 100, guar-gum은 I.G제, 양극산소 전달반응에 사용한 dimethyl sulfoxide, benzaldehyde는 Wako제 특급시약이었다. 전착 지지체용 티타늄은 15% 팔라듐을 함유하는 로드형으로, 적당한 크기로 절단한 후 trichloroethylene에 24시간 침적시켜 탈지한 다음 3% HF 중에서 3분간, 80℃의 60% 황산 중에서 20분간, 80℃의 10% 옥살산에서 3시간 에칭하여 전처리하였다.

2-2. 전착 이산화납전극의 제작

티타늄로드를 양극으로 하여 18-8 stainless steel음극판 사이에 설치하고 예비실험을 통한 최적 전착조건인, 즉 1.0 M HClO₄ 지지전해질에 560 g/l의 Pb(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂ 30 g/l인 전해질용액을 기본 조성으로 하여 여기에 각종 유기첨가제를 1 g/l의 농도로 첨가하여 온도 65-70℃, 5 A/dm²의 전류밀도에서 이산화납을 전착시켰다. 매크로 전해용 전극은 위와 같은 전해액 조건과 전착 조건으로 티타늄로드 대신 티타늄 마드래스를 이용하여 전착시켰으며, 전극의 내구성 향상을 위해 1 g/l의 NaF를 첨가하여 F의 도핑으로 내구성 향상을 유도하였다.

2-3. 전착층의 표면분석

전착 이산화납의 결정구조를 검토하기 위하여 분말법에 의한 X-선 회절분석(XRD, Geigerflex, Rigaku)을 행하였으며, 이산화납의 결정표면은 건조된 PbO₂ 결정을 금(Au)으로 코팅하고 전자주사현미경(SEM, Hitach, X-650)을 이용하여 관찰하였다. 또한 전극표면에 F의 도핑여부는 전자분광장치(AES, 미 KATOS사, K001모델)로 전형적인 분석조건은 1.5 KV 빔에너지, 0.5 μm 전류, 5 eV의 진폭변조내에서 분석하였다.

2-4. 전착 이산화납전극의 전해촉매활성의 측정

18-8 stainless steel판을 음극으로 하고 각 전착조건에서 전착한 이산화납전극(A=0.254 cm²)을 양극으로 하여 1.0 M KOH 수용액에서 산소발생반응에 대한 cyclic voltammograms(이하 CV라 칭함)을 측정하였다. CV측정전위는 포화칼로멜전극(SCE: saturated calomel electrode)을 기준전극으로 하여 측정하였으며, 액간 저항으로 인한 전압강하(ohmic drops)를 최소화하기 위해 Luggin capillary를 작동전극에 최대한 근접시켜 실험하였다.

1.0 M H₂SO₄ 지지전해질에서 10 mM dimethyl sulfoxide, benzaldehyde의 양극산화 파이크전위를 구하기 위해 이산화납전극을 이용해 1.40-1.80 V vs. SCE의 주사범위로 양극산화에 대한 CV를 측정하였다. 그 결과를 토대로 dimethyl sulfoxide는 1.70 V vs. SCE, benzaldehyde는 1.65 V vs. SCE의 전위값을 양극산화파이크전위로 가정하여 반응속도상수의 측정실험을 행하였다.

전착 이산화납 회전디스크전극(RDE: Rotating Disk Electrode)을 이용한 속도론적 해석은 식 (5)에 의해 1/i vs. 1/ω^{1/2} 플롯한 직선으로부터 반응속도상수(Ks)를, 기울기로부터 해당하는 반응전자수(n)를 구하였다.

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{nFAK_s C_0} + \frac{1}{0.62nFAD^{2/3}V^{1/6}C_0} \frac{1}{\omega^{1/2}} \quad (5)$$

여기서 D : diffusion coefficient(cm²/sec)

F : Faraday constant
 Co: bulk concentration(mol/cm³)
 v : kinematic viscosity(cm²·s⁻¹)
 ω : rotational velocity(s⁻¹)

2-5. 오존발생에 대한 매크로전해

1.0 M HClO₄를 지지전해질로 하여 sodium lauryl sulfate 혹은 sodium dodecylbenzenesulfate와 NaF를 1 g/l의 농도로 첨가하여 터타늄마드래스에 전착한 이산화납과 첨가하지 않고 전착한 이산화납전극(A=10 cm²)을 양극으로 18-8 stainless steel 음극 사이에 설치한 다음, 25 °C, 1.0 M HClO₄ 전해액에 NaF를 2 g/l로 첨가하여 1 A/cm² 전류밀도로 약 0.5파라데이의 전기량이 흐를 때까지 전해하였다. 오존의 발생량 정량은 혼합가스를 중성의 2 wt% 요오드화 칼슘용액에 통과시켜 유리된 요오드를 티오황산 표준용액으로 적정하였고 전극의 내구성은 무게손실률로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 전착 이산화납전극의 산소과전압

서로 다른 전착조건에서 전착한 이산화납전극 중 전해촉매활성이 큰 이산화납을 선별하기 위해 전착 이산화납의 산소과전압 측정실험을 행하였다.

각종 유기첨가제가 전착 이산화납전극의 산소과전압에 미치는 영향을 검토하기 위하여 1.0 M HClO₄ 지지전해질에서 각종 유기첨가제를 1 g/l 농도로 첨가하여 전착한 이산화납전극을 이용하여 1.0 M KOH수용액에서 산소발생반응에 대한 CV를 측정하여 Fig. 1에 도시하였다.

그 결과 polyethylene glycol, triton×100, guar-gum을 첨가하여 전착한 이산화납전극보다 sodium lauryl sulfate, sodium dodecylbenzenesulfate와 같은 Na-Salt계 음이온 계면활성제를 첨가하여 전착한 이산화납전극의 산소과전압이 큰 것으로 나타났다.

Sodium lauryl sulfate 혹은 sodium dodecylbenzenesulfate와 같은 음이온 계면활성제를 첨가하여 전착한 이산화납은 양극산화용 전극 재료로 사용할 때 산소과전압이 크기 때문에 산소발생 부반응의 억

Table 1. XRD peak intensities of α- and β-PbO₂ electrodeposited in the presence of sodium lauryl sulfate or sodium dodecylbenzenesulfate in 1.0 M HClO₄, no stirring

Additives	Phase facet	α-PbO ₂				β-PbO ₂			
		(110)	(111)	(002)	(202)	(110)	(101)	(200)	(211)
NA		-	-	-	-	75	100	26	58
NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄		-	-	-	-	85	100	56	28
C ₁₂ H ₂₅ C ₆ H ₄ SO ₃ Na		-	-	-	-	68	100	32	72

NA indicates that the anionic surfactant is not added during the PbO₂ electrodeposition in 1.0 M HClO₄.

제효과가 있으며, 양극산화에 대한 전해촉매활성이 클 것으로 예상된다.

3-2. 전착 이산화납의 표면분석

모든 화학반응에서 전극촉매작용은 반응물이나 반응중간물과 전극촉매를 이루고 있는 분자들의 구조와 배열형태, 결정형태에 의해 결정된다고 볼 수 있으므로 XRD, SEM, AES 등을 통해 이산화납의 결정구조와 형태를 검토하였다.

Fig. 1에서 산소과전압이 크게 나타났던 sodium lauryl sulfate, sodium dodecylbenzenesulfate와 같은 음이온 계면활성제가 전착 이산화납 결정구조에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 1.0 M HClO₄ 지지전해질에 1 g/l의 sodium lauryl sulfate 혹은 sodium dodecylbenzenesulfate를 첨가한 질산납수용액에서 전착한 이산화납의 XRD 분석결과를 Table 1에 나타내었다.

음이온 계면활성제를 첨가하지 않고 전착한 이산화납은 α-PbO₂의 면성장을 거의 볼 수 없으며 (101), (110), (211)면순으로 발달한 β-PbO₂의 결정성장을 볼 수 있다. Sodium dodecylbenzenesulfate의 존재하에 전착한 이산화납은 (101), (211), (110)면의 순으로 발달한 β-형의 결정성장이 두드러지며, sodium lauryl sulfate의 존재하에 전착한 이산화납은 β-형의 (101), (110), (200)면의 성장을 볼 수 있다. 결과적으로 유기첨가제가 지지체에 흡착되었다 탈착되면서 β-PbO₂ 결정이 생성될 수 있도록 핵점을 생성시켜 주는 가역반응으로 볼 수 있으며 전해액환경을 산성분위기로 하는 모든 경우 산소과전압이 큰 정방정계구조의 β-형 이산화납전착이 가능하다. 또한 모든 경우 전해액 산성분위기에서 전착할 때 β-PbO₂의 (101)면의 결정성장이 두드러졌다.

그 밖에 sodium lauryl sulfate를 첨가시에는 (110), (200)면순으로 핵점생성 및 결정성장이 유리한 흡착사이트를 형성해 주며, sodium lauryl sulfate에 비해 벤젠고리로 인해 구조상 부피가 큰 sodium dodecylbenzenesulfate를 첨가시에는 (211), (110)면순으로 핵점생성 및 결정성장이 유리한 흡착사이트를 증가시킨 것으로 보인다. 전착층의 결정형태는 전극전위, 전류밀도, 첨가물, 전해액의 상태 등 여러 가지 요소에 의해 달라진다.

유기첨가제들은 금속전착물의 표면형태를 조절하는데 크게 응용되어 왔으며, 이들 첨가제들에 의해서 결정표면형태가 틀러지는 원인 중의 하나는 첨가제의 표면흡착에 기인하는 것이다[8].

Fig. 2는 1.0 M HClO₄ 지지전해질에 1 g/l의 sodium dodecylbenzenesulfate 혹은 sodium lauryl sulfate를 첨가한 질산납수용액에서 전착한 이산화납과 첨가하지 않고 전착한 이산화납의 SEM결과이다. 음이온 계면활성제를 첨가하지 않고 전착할 때 사면체형태의 결정들이 보인다. 그러나 sodium lauryl sulfate를 첨가하여 전착한 β-PbO₂와 sodium dodecylbenzenesulfate를 첨가하여 전착할 경우 표면흡착에 기인해서 사면체형태가 파괴되고 작은 결정들이 배열된 형태를 이루며, 전반적으로 결정입자가 작아지는 경향을 보였다. 선형구조

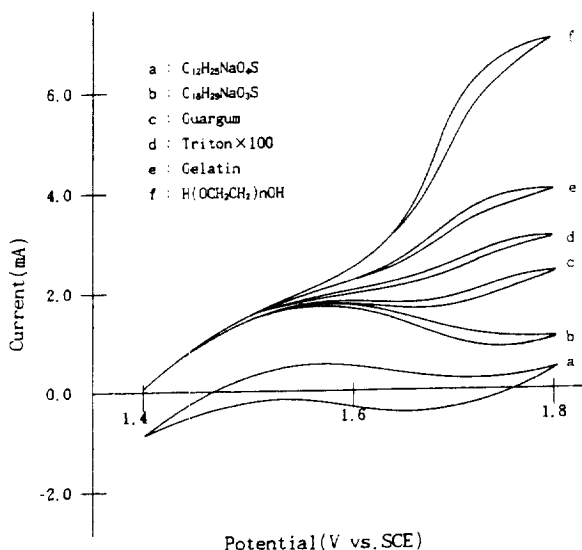
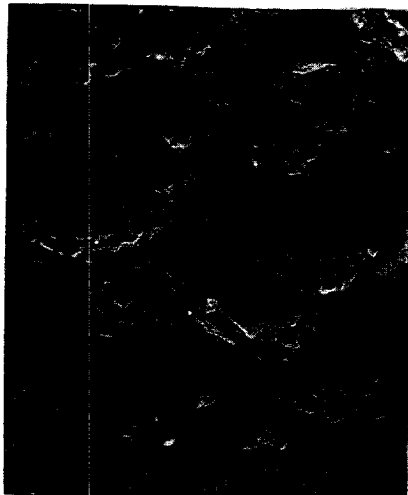
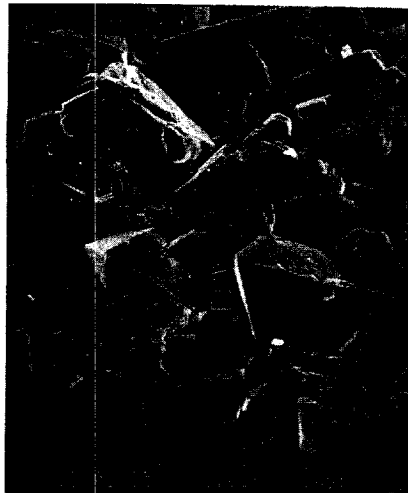


Fig. 1. Cyclic voltammograms for the oxygen evolution of PbO₂ electrodeposited in the presence of various additives. Scan rate: 60 mV/sec.

(a) C₁₂H₂₅NaO₄S(b) C₁₈H₃₉NaO₂S

(c) No addition

Fig. 2. The surface morphology of PbO₂ electrodeposited by adding C₁₂H₂₅NaO₄S or C₁₈H₃₉NaO₂S in 1.0 M HClO₄.

의 음이온계면활성제인 sodium lauryl sulfate는 이산화납전착의 핵점생성뿐만 아니라 결정성장시 흡착사이트제공 등으로 사면체 결정 성장을 억제하고 금속산화물 표면의 결정크기를 고르게 해주는 경

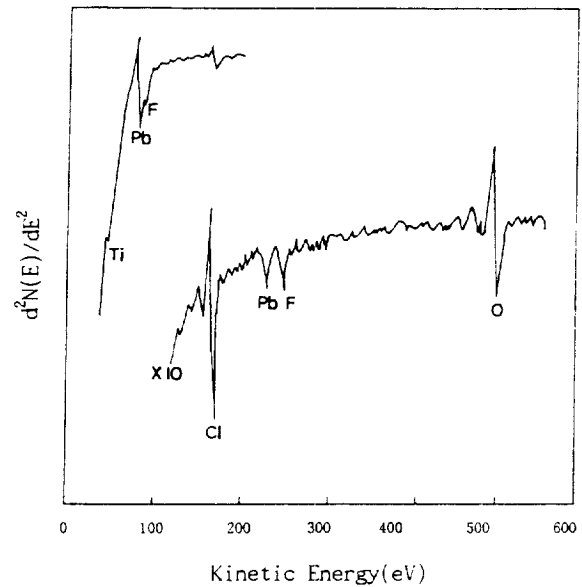


Fig. 3. Auger electron spectroscopy of F-PbO₂/Ti electrode.

향이 나타났다.

한편 매크로 전해용 내구성 전극을 제작키 위해 1.0 M HClO₄의 질산납전해액에 NaF를 1 g/l로 첨가하여 전착한 F-PbO₂/Ti전극의 F 도핑 여부를 AES로 분석하여 Fig. 3에 도시하였다.

육안상으로는 F를 도핑한 PbO₂ 전극표면은 도핑하지 않았을 때와 유사하였다. AES분석결과 95 eV에서 순수한 Pb의 전이점이 나타났고 99 eV에서 순수한 F의 전이점이 나타났으며, 많은 부분들이 겹쳐지는 경향을 보였다. 250 eV와 270 eV에서 두 개의 피크는 Pb와 F가 겹쳐지는 전이점을 나타내며 O의 전이점은 520 eV에서 피크값을 나타냈다. 지지체인 Ti의 존재는 50 eV의 피크로서 관찰된다. 또한 Cl이 180 eV의 피크점에 존재하여 F-PbO₂전극의 격자사이에 존재한다는 것을 알 수 있다. 이는 HClO₄ 용액 중 Cl의 일부가 반응시 격자사이에 흡착된 것으로 보인다. F-도핑전극의 경우 격자간에 들어간 격자사이의 결합력을 증가시키고 경우에 따라서는 격자결합을 증가시켜 전해촉매활성을 향상시킨다는 것을 뒷부분에서 논할 오존 발생 매크로전해를 통해 규명하였다.

3-3. 이산화납의 전착특성

음이온 계면활성제가 이산화납의 핵점생성 및 성장에 미치는 영향을 검토하기 위하여 질산납수용액에서 이산화납 전착시에 전위주사 반복에 따른 양극산화 피크전류와 음극환원의 벗김피크전류를 측정하여 Fig. 4에 도시하였다.

티타늄로드에 이산화납 전착시 양극산화 피크전류는 음이온계면활성제를 첨가하지 않고 전착하였을 때 가장 낮은 산화 피크전류와 높은 산화 피크전위를 보였으며, sodium lauryl sulfate 혹은 sodium dodecylbenzenesulfate를 첨가시에는 첨가하지 않았을 때보다 산화피크전류가 높고 산화피크전위가 낮은 것으로 보아 핵점생성 및 성장이 빠른 것을 알 수 있다.

또한 음극환원 벗김피크전류는 전착전류와는 반대로 음이온 계면활성제를 첨가하지 않았을 때 환원 벗김피크전류가 큰 것으로 보아 이산화납층의 핵점생성 및 성장이 쉽지 않음을 알 수 있으며 sodium lauryl sulfate 혹은 sodium dodecylbenzenesulfate를 첨가하여 전착할 때 환원 벗김피크전류가 작게 나타났다.

즉 음이온 계면활성제인 sodium lauryl sulfate를 첨가할 때 전착의

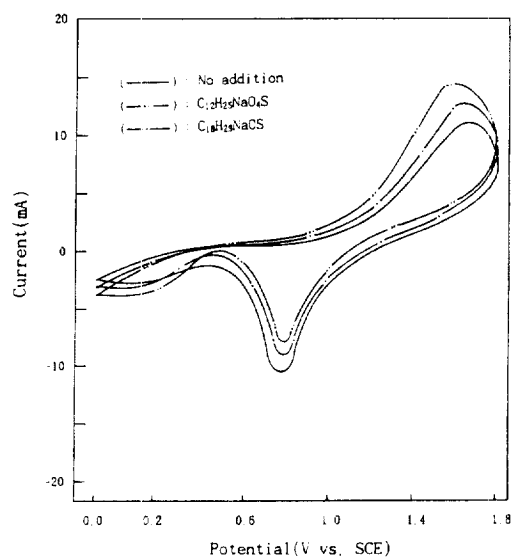


Fig. 4. Cyclic voltammograms for the PbO_2 electrodeposition on Ti-rod by added $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$ or $\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{NaO}_4\text{S}$ in 1.0 M HClO_4 . Scan rate: 60 mV/sec.

산화 피크전위가 낮고 전류가 높은 것으로 보아 핵점의 생성 및 성장이 유리한 것으로 볼 수 있다.

3-4. DMSO(dimethyl sulfoxide), Benzaldehyde의 양극산화

Dimethyl sulfoxide의 양극산화에 의한 dimethyl sulfone의 제조는 $(\text{CH}_3)_2\text{SO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{SO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ 와 같이 반응메커니즘이 단조롭기 때문에 전극촉매활성 실험에 주로 사용되고 있으며, 기존의 양극재료인 Au, Pt, 카본, 이산화납 등에서는 반응이 전혀 일어나지 않는 것으로 보고되어 있다[5, 9].

Sodium lauryl sulfate 혹은 sodium dodecylbenzenesulfate를 첨가하여 전착한 이산화납과 첨가하지 않고 전착한 이산화납전극을 이용해 1.0 M H_2SO_4 지지전해질에서 양극전위를 1.70 V vs. SCE로 고정시키고 10 mM의 dimethyl sulfoxide의 양극산화에 대한 $1/i$ vs. $1/\omega^{1/2}$ 를 구하여 Fig. 5에 도시하였다.

Sodium lauryl sulfate 혹은 sodium dodecylbenzenesulfate를 첨가하지 않고 전착한 순수한 $\beta\text{-PbO}_2$ 는 전류가 나타나지 않는 것으로 보아 전혀 반응이 일어나지 않을 것이 예상된다. Sodium lauryl sulfate 혹은 sodium dodecylbenzenesulfate를 첨가하여 전착한 이산화납은 모두 기울기가 비슷한 것으로 보아 같은 전자수를 수반하는 동일반응으로 볼 수 있다.

Sodium lauryl sulfate를 첨가하여 전착한 이산화납의 직선기울기로부터 해당 반응전자수를 구한 결과 $2.1 \text{ eq} \cdot \text{mol}^{-1}$ 이었다. 결국 1.7 V vs. SCE의 양극전위에서 회전하지 않을 때 산소발생 반응은 (4)식과 같이 비교적 낮은 전위에서 형성되고 반응전자수가 $2.1 \text{ eq} \cdot \text{mol}^{-1}$ 인 것으로 보아 이 반응은 dimethyl sulfone의 전해합성반응으로 예상할 수 있다. 한편 반응속도상수는 절편의 크기에 반비례하기 때문에 sodium lauryl sulfate를 첨가하여 전착한 이산화납이 sodium dodecylbenzenesulfate를 첨가하여 전착한 이산화납보다 전해촉매활성이 우수함을 예상할 수 있다.

Fig. 5의 절편값으로부터 dimethyl sulfoxide의 양극산화 반응속도상수를 구하여 Table 2에 나타내었다. 음이온 계면활성제를 첨가하지 않고 전착한 순수한 $\beta\text{-PbO}_2$ 전극에서 전혀 일어나지 않았던 dimethyl sulfoxide의 양극산화 반응이 일어나는 것으로 보아 음이온 계면활성제가 전착 이산화납의 전해촉매활성을 높여준 것으로 생각

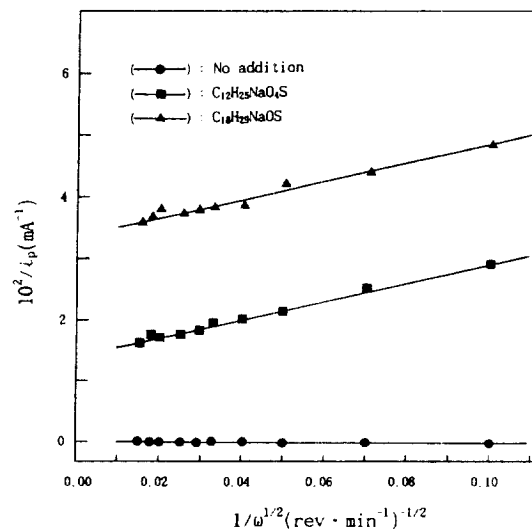


Fig. 5. Plots of $1/i$ vs. $1/\omega^{1/2}$ for the oxidation of 10 mM DMSO at various PbO_2 electrodes in 1.0 M H_2SO_4 .

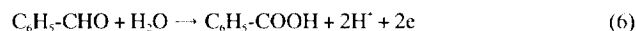
Table 2. The rate constants for the oxidation of 10 mM DMSO at various PbO_2 electrodes in 1.0 M H_2SO_4 solution

Additives ^a (1 g/l)	$10^5 \cdot n \cdot K_s (\text{eq cm} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$
NA	0.0
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$	135
$\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{NaO}_4\text{S}$	56

a) The anionic surfactant is added during the PbO_2 electrodeposition in 1.0 M HClO_4 . NA indicates that the anionic surfactant is not added during the PbO_2 electrodeposition in 1.0 M HClO_4 .

된다. 이는 음이온 계면활성제를 전해액에 첨가할 때 전리된 활성제 음이온은 활성제 본래의 흡착성과 정전기력에 의해 자유에너지가 가장 높은 양극 핵점 위치에 흡착되었다가 탈착시 Pb^{2+} 양이온과 수산기의 반응에 의해 이산화납이 전착되는 것으로 볼 수 있으며, 이때 음이온 계면활성제가 흡착하고 있던 배열에 따라 전착된 이산화납의 결정형태가 달라지고 전극표면의 활성을 높여준 것으로 생각된다.

Benzaldehyde의 양극산화에 의한 benzoic acid의 합성반응 메커니즘은 다음과 같다.



Benzoic acid의 전해합성은 DMSO의 양극산화와 마찬가지로 기존의 백금과 이산화납전극으로는 불가능한 것으로 알려져 있다[5, 9].

음이온 계면활성제를 첨가하여 전착한 이산화납전극을 이용하여 benzaldehyde의 양극산화에 의한 benzoic acid합성의 가능성을 검토하기 위하여 sodium lauryl sulfate 혹은 sodium dodecylbenzenesulfate를 첨가하여 전착한 이산화납과 첨가하지 않고 전착한 이산화납전극을 이용해 1.0 M H_2SO_4 지지전해질에서 양극 전위를 1.65 V vs. SCE로 고정시키고 10 mM benzaldehyde의 양극산화에 대한 $1/i$ vs. $1/\omega^{1/2}$ 를 구하여 Fig. 6에 도시하였다.

음이온 계면활성제를 첨가하지 않고 전착한 순수한 $\beta\text{-PbO}_2$ 는 전혀 전류가 나타나지 않는 것으로 보아 반응이 일어나지 않는 것으로 보이며, sodium lauryl sulfate 혹은 sodium dodecylbenzenesulfate를 첨가하여 전착한 이산화납은 절편값이 작은 것으로 전해촉매활성이 우수함을 예상할 수 있다.

Sodium lauryl sulfate를 첨가하여 전착한 이산화납의 직선기울기

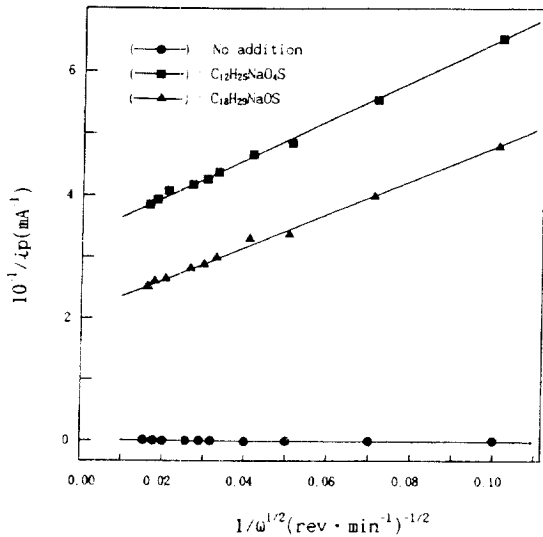


Fig. 6. Plots of $1/i$ vs. $1/\omega^{1/2}$ for the oxidation of 10 mM benzaldehyde at various PbO_2 electrodes in 1.0 M H_2SO_4 .

Table 3. The rate constants for the oxidation of 10 mM benzaldehyde at various PbO_2 electrodes in 1.0 M H_2SO_4 solution

Additives ^{a)} (1 g/l)	$10^{-1} \cdot n \cdot K$ (eq $\text{cm}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
NA	0.0
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$	5.6
$\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{NaO}_5\text{S}$	8.9

a) The anionic surfactant is added during the PbO_2 electrodeposition in 1.0 M HClO_4 . NA indicates that the anionic surfactant is not added during the PbO_2 electrodeposition in 1.0 M HClO_4 .

로부터 해당 반응전자수를 구한 결과 $1.9 \text{ eq} \cdot \text{mol}^{-1}$ 이었다. 이 반응은 대략 2전자수반응(electron giving and receiving reaction)인 benzoic acid의 전해 합성반응으로 볼 수 있다.

Fig. 6의 절편값으로부터 benzaldehyde의 양극산화에 대한 반응속도상수를 구하여 Table 3에 나타내었다. 음이온 계면활성제를 첨가하지 않고 전착한 순수한 $\beta\text{-PbO}_2$ 전극에서 전혀 일어나지 않았던 benzaldehyde의 양극산화 반응이 일어나는 것으로 보아 음이온 계면활성제가 전착 이산화납의 전해촉매활성을 향상시킨다는 것을 알 수 있다.

전극촉매반응은 반응물의 확산, 반응물이 변형되면서 활성점에 흡착, 활성점에서 반응, 생성물의 흡착과 탈착, 그리고 생성물의 확산과정으로 나눌 수 있다[10]. 즉 전극촉매활성을 높이기 위해서는 활성점 주위에서 반응물과 생성물의 확산이 원활할 뿐만 아니라 반응 수산기가 흡착되어 반응하기 용이하도록 활성점이 구성되어 있어야 한다.

Somorjai[11]는 백금에 탄화수소가 흡착되는 경우를 들어 결정면의 성장정도에 따라 반응물의 흡착정질이 달라진다고 보고하였다. 전착 이산화납의 XRD분석결과에서 볼 수 있듯이 $\beta\text{-PbO}_2$ 의 (101), (110), (200)면 순으로 발달하였을 때 DMSO의 양극산화 촉매활성이 높고, (101), (211), (110)면 순으로 발달하였을 때 benzaldehyde의 양극산화 촉매활성이 높게 나타났는데 이 관계는 계속 연구 중에 있다.

이와 같이 전해촉매 활성현상은 음이온 계면활성제가 전극표면에 흡착되었다가 탈착시 발생된 표면활성의 결과이며, 양극산화 전달 반응에서 전달되는 수산기라디칼의 흡착에 필요한 각기 다른 자유 에너지를 가진 흡착사이트의 수를 증가시키는 것으로 생각된다.

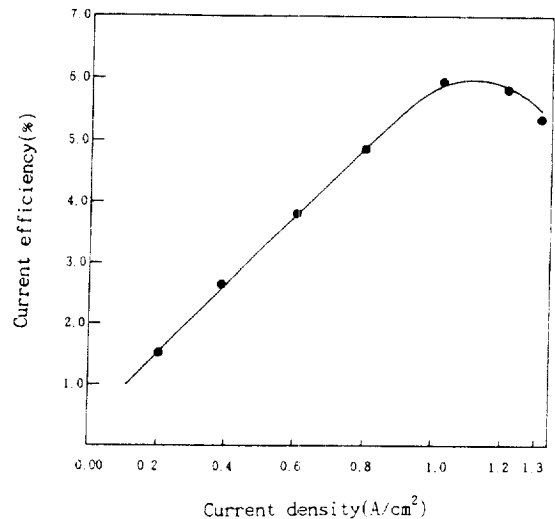
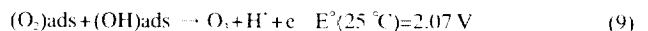


Fig. 7. Plot of current efficiency for the ozone evolution at pure $\beta\text{-PbO}_2/\text{Ti}$ electrodes as a function of current density in 1.0 M HClO_4 containing 2 g/l NaF.

결국 sodium lauryl sulfate, sodium dodecylbenzenesulfate와 같은 Na-Salt계 음이온 계면활성제를 첨가하여 전착한 $\beta\text{-PbO}_2$ 는 1.0 M H_2SO_4 지지전해질에서 dimethyl sulfoxide, benzaldehyde의 양극산화에 대한 전해촉매활성이 증가되었다.

3-5. 오존발생에 대한 매크로 전해

수용액상에서 일어나는 오존발생 양극산화에 대한 반응메커니즘은 아직 불명확하지만 다음과 같이 알려져 있다.



위와 같이 전극표면에 노출된 이산화납자 중의 흡착된 산소원자와 수산기 또는 복극제 중의 산소원자간의 산소원자 수수반응으로 볼 수 있다.

오존 발생의 매크로전해에 적합한 전류밀도를 검토하기 위해 1.0 M HClO_4 지지전해질의 질산납수용액에서 전착한 이산화납을 양극으로 하여 2 g/l의 NaF를 첨가한 1.0 M HClO_4 전해액에서 전류밀도에 따른 오존발생 전류효율을 구하여 Fig. 7에 도시하였다.

오존발생에 대한 효율은 1.0 A/cm^2 에서 6%까지 전류밀도에 비례하여 증가하는 반면 1.0 A/cm^2 이상에서는 전류효율도 떨어지고 전극표면에서 스파크(spark) 현상이 일어났다.

각 전착전극의 실제 공업전해에서 성능을 검토하기 위하여 마드래스형 티타늄극속에 전착한 이산화납전극을 양극으로 18-8 stainless steel 음극 사이에 설치한 다음, 2 g/l의 NaF를 첨가한 1.0 M HClO_4 전해액에서 1.0 A/cm^2 의 전류밀도로 0.5파라데이의 전기량이 흐를 때까지 전해하여 오존발생에 대한 전류효율과 전극소모율을 측정하여 Table 4에 나타내었다.

예상된 바와 같이 산소과전압이 크고 전해촉매활성이 높게 나타났던 음이온 계면활성제인 sodium lauryl sulfate 혹은 sodium dodecylbenzenesulfate를 첨가하여 전착시킨 이산화납이 첨가하지 않고 전착시킨 이산화납에 비해 2배 이상의 오존발생 전류효율을 얻을 수 있었다. 그러나 전극저항에 의해 부착력이 약한 부분의 전극손실이 크게 나타났다.

전극의 내구성 문제를 해결하기 위해 전착 이산화납의 두께를 2

Table 4. The current efficiency and durability for the ozone evolution during constant current density electrolysis at various PbO₂ electrodes in 1.0 M HClO₄ electrolyte.

Cathode: 18-8 stainless steel, Addition agent: 2 g/l NaF, Current density: 1 A/cm², Temperature: 25 °C

Additives ^{a)}	Electrode thickness(mm)	Current efficiency(%)	Weight-loss rate(mg/kA·h)
NA	4.0	6.0(7.8)	3.2(1.2)
C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S	1.0	9.8(9.9)	53(18)
	2.0	12.8(13.0)	12(2.5)
	4.0	13.0(13.5)	3.5(0)
C ₁₈ H ₃₉ NaO ₄ S	1.0	9.0(12.2)	23(11)
	2.0	13.2(13.4)	8.4(4.2)
	4.0	13.0(13.3)	2.5(0)

a) The anionic surfactant is added during the PbO₂ electrodeposition in 1.0 M HClO₄. NA indicates that the anionic surfactant is not added during the PbO₂ electrodeposition in 1.0 M HClO₄. (): The anionic surfactant and NaF are added during the PbO₂ electrodeposition in 1.0 M HClO₄.

배, 4배로 전착시킨 결과 4 mm 이상에서는 전극의 소모율이 약간은 감소하였으나 실질 규모의 전해반응에 사용시에는 전극탈리현상 등의 내구성 문제가 발생하였다.

전극의 내구성 향상 방안으로 NaF를 첨가하여 격자사이에 F를 도핑하여 전착한 전극의 전착층의 두께를 달리하여 오존발생에 대한 전류효율과 전극내구성을 검토한 결과 전류효율은 약간 상승하였으나 전극의 내구성은 크게 향상되었다. 특히 4 mm 이상의 전극 두께까지 전착시킨 전극의 전극 소모율은 거의 없었다. 이는 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 격자 사이에 도핑된 F이온이 금속산화물 격자간의 결합력을 증가시켜서 전극의 내구성을 크게 향상시켰고 금속산화물의 격자결합에 영향을 주어 전해촉매활성도 향상시킨 것으로 생각된다.

결국 오존발생에 대한 전류효율을 높이기 위해서는 전착시 음이온 계면활성제인 sodium lauryl sulfate 혹은 sodium dodecylbenzenesulfate를 소량 첨가하여 전착하며, 내구성을 높이기 위해서는 NaF를 첨가하여 F의 도핑을 유도하고 적어도 4 mm 이상의 이산화납을 전착하여 사용하는 것이 적합함을 알 수 있었다.

4. 결 론

티타늄지지체에 음이온 계면활성제를 첨가하여 전착한 β-PbO₂ 전극의 표면분석과 전해촉매활성을 XRD, SEM, AES, CV 및 회전디

스크전극을 이용하여 검토하였다.

(1) 1.0 M HClO₄ 지지전해질용액에 sodium lauryl sulfate 혹은 sodium dodecylbenzene sulfate와 같은 음이온 계면활성제를 첨가하여 전착한 이산화납전극은 산소과전압이 증가되었고, 정방정계의 β-PbO₂가 생성되었으며, 전착층의 결정크기가 감소하는 경향을 보였다.

(2) 음이온 계면활성제를 첨가하지 않았을 때 일어나지 않았던 DMSO와 benzaldehyde의 양극산화반응이 sodium lauryl sulfate와 sodium dodecylbenzenesulfate와 같은 음이온 계면활성제를 첨가하여 전착할 때 크게 향상되었다.

(3) 음이온 계면활성제를 첨가하여 전착한 이산화납이 DMSO, benzaldehyde의 양극산화에 대한 전해촉매활성을 향상시킨 것은 음이온 계면활성제가 전착시 이산화납의 핵점 생성 및 성장을 돕고 수산기라디칼의 흡착에 유리한 표면 흡착사이트를 증가시켰기 때문이다.

(4) 오존발생에 대한 매크로전해시 과열소산 전해액에 음이온 계면활성제인 sodium lauryl sulfate 혹은 sodium dodecylbenzenesulfate를 첨가하여 이산화납을 전착할 때 전류효율이 상승하였고 NaF를 첨가한 전해액에서 F를 도핑하고 4 mm 이상 전극 두께로 전착할 때 내구성이 향상되었다.

참고문헌

1. Pavid, B. L. and Brink, D. R.: "Ozone in Water Treatment; Application and Engineering", Lewis Publishers, London(1991).
2. Tabata, N.: "High Power Density Ozonier", 3rd Int. Symp. on Ozone Technology, Paris(1977).
3. Trasatti, S.: "Electrodes of Conductive Metallic Oxides", Chap. 4, 11, Elsevier Sci. Pub., Amsterdam, Oxford, NY, 183, 628(1981).
4. Chang, H. and Johnson, D. C.: *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 17(1989).
5. Steckhan, E.: "Topics in Current Chemistry", Chap. 1, Springer-Verlag, New York, Toronto, 13(1987).
6. Carr, J. P. and Hampson, W. A.: *Chem. Rev.*, **72**, 682(1972).
7. Weinberg, N. L. and Weinberg, H. R.: *Chem. Rev.*, **68**, 449(1968).
8. Gabe, D. R.: "Principle of Metal Surface Treatment and Protection", 2nd ed., Pergamon Press, Ins., Elmsford, NY, 66(1978).
9. Chang, H. and Johnson, D. C.: *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2452(1989).
10. Bard, A. J. and Faulkner, L. R.: "Electrochemical Method", Chap. 1, John Wiley and Sons, New York, Toronto, 21(1980).
11. Somorjai, G. A.: *Adv. Catal.*, **26**, 1(1977).