

3성분 혼합 Ru-Sn-Ti/Ti 산화물 전극 활성 및 전극 수명 특성(II)

김광욱[†] · 이일희 · 김정식* · 신기하** · 김광호***

한국원자력연구소

*한남대학교 화학공학과

**신환경기술엔지니어링(주)

***부산대학교 무기재료공학과

(2000년 5월 29일 접수, 2001년 2월 21일 채택)

Electro-Activity and Life Time Properties of Ru-Sn-Ti Ternary Mixed Oxide/Ti Electrode(II)

Kwang-Wook Kim[†], Eil-Hee Lee, Jung-Sik Kim*, Ki-Ha Shin** and Kwang-Ho Kim***

Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-600, Korea

*Department of Chem. Eng., Hannam U., Taejon 306-798, Korea

**New Environ. Tech. Eng. Ltd., Seoul 135-080, Korea

***Pusan National U., Department of Inorg. Mat. Eng., Pusan 609-735, Korea

(Received 29 May 2000; accepted 21 February 2001)

요 약

본 연구에서는 난분해성 유기물 산화에 사용되는 촉매성 Ru/Ti, Ru-Sn/Ti, Ru-Sn-Ti/Ti 산화물 전극 특성이 전기화학 특성과 전극 수명 관점에서 연구되었다. 전극 활성은 산화물 내의 Ru양에 비례하였으며, 전극제작의 소결 온도가 550 °C 이상에서 급격한 활성의 감소는 산화물 층의 비양론율 감소에 기인된 것이었으며, 전극의 조도는 전극의 활성과 산화물 코팅 횟수에 선형적으로 비례하였다. Ru 산화물 전극의 전극 수명은 소결 온도 450 °C에서 가장 높으며, Ru-Sn, Ru-Sn-Ti 산화물 전극에서는 소결 온도가 전극 수명에 큰 영향을 주지 않았다. 전극 수명은 산화물 코팅 수에 지수 함수적으로 증가하였다. Ru 산화물 전극에서 Sn과 Ti는 존재는 전극의 수명을 크게 줄이는 역할을 하였다. Ru-Sn-Ti 3성분 산화물 전극에서는 Sn/Ti 비율이 1.5일 때 전극 활성 및 전극 수명이 가장 좋았다.

Abstract – Catalytic mixed oxide electrodes of Ru/Ti, Ru-Sn/Ti, and Ru-Sn-Ti/Ti effective to destruction of refractory organics in aqueous waste were studied in views of their electrochemical properties and lifetimes. The electrochemical activity of the Ru-based mixed oxide electrode increased almost linearly to the amount of Ru included in the oxide layer, and it decreased rapidly at sintering temperature over 550 °C because of decrease of the degree of non-stoichiometry within Ru oxide. The electrode roughness increased linearly with the electrochemical activity and the number of coating layers on electrode. The lifetime of Ru oxide electrode was the longest at the sintering temperature of 450 °C, and the sintering temperature did not affect lifetimes of Ru-Sn and Ru-Sn-Ti oxide electrodes. The lifetime of oxide electrode increased exponentially with the number of coating layers. The existence of Sn and Ti in the Ru-Sn-Ti oxide electrode generally had a bad effect on its lifetime. The electrochemical activity and the lifetime of Ru-Sn-Ti oxide electrode were the best at a specific ratio of Sn to Ti of 1.5.

Key words: Catalytic Oxide Electrode, DSA, Organic Oxidation, Organic Combustion, Ru Oxide, Mixed Oxide Electrode, Electrode Lifetime, Electrode Roughness

1. 서 론

촉매성 산화물 전극(catalytic oxide anode)은 산소 발생에 대한 과전압이 비교적 낮으며, 산소가 발생되는 전위 전후에서 발생하는 강력한 산화력을 갖는 여러 형태의 활성산소에 의해 난분해성 유기물 자체를 기본적으로 이산화탄소와 물로 변화시켜 대상 유기물을 연소(in-

cineration)시키는 작용을 하여 최근 폐수 처리 분야에서 많은 관심을 불러일으키고 있다[1-10]. 이러한 촉매성 산화물 전극으로는 rutile 구조의 촉매 산화물인 RuO₂/Ti과 IrO₂/Ti이 가장 대표적인 것으로 이들 금속 산화물 자체만으로는 장시간 사용 시 전극 자체가 용해되어 전극의 건전성을 유지할 수 없어, 전극이 적절한 전극 활성을 유지하면서 긴 전극 수명을 가질 수 있게 보조 금속 산화물 즉 전극 산화물 안정제나 전극 산화물 조절제인 Sn, Ti, Ta, Ir(RuO₂의 경우) 등을 함께 사용하는 것으로 알려져 있다[4, 11]. 지금까지 이에 관하여 많은 연구가 되어 있

[†]E-mail: nkwwkim@nanum.kaeri.re.kr

나 이들은 주로 전극의 여러 가지 특성 중 한쪽 측면만을 연구한 것으로, 전극 전체의 특성 즉, 재료적, 전기화학적 특성 및 전극의 수명에 관하여 종합적으로 고찰한 논문은 매우 적은 상태이고 일부 논문은 서로 다른 결과를 보이기도 한다. 산화물 전극의 표면의 상태(산화물 종류 및 조성, 전극의 morphology)는 전극자체의 물질적 강도 및 전극 활성에 직접적인 영향을 주나, 이들 성질은 전극의 전기화학적 수명과는 관련이 적을 수 있다. 유기물 분해를 위해서 촉매성 산화전극을 선택할 때는 전극의 물리, 화학 및 전기화학의 여러 가지 측면이 종합적으로 고려되어야 한다. 다시 말해서 촉매성 산화물 전극을 활용하기 위해서는 대상 유기물의 종류에 따른 촉매성 산화물 종류가 선택이 되어야 하고, 이후 전극의 활성, 기하학적 단위 면적당 실제 전극 면적, 전극의 내구성, 전극 수명, 제작단가 그리고 환경 친화성 등이 동시에 고려되어야 한다. 이들 변수는 독립적인 것이 아닌 서로 영향을 주는 관계이므로 한 가지 측면의 특성으로 전극을 평가할 수 없고 전극으로서의 기능이 동시에 만족되는 전극 특성 조건을 찾아야 한다.

본 연구에서는 본 연구팀의 기 발표 논문에서[12] 언급된 Ru, Ru-Sn, Ru-Sn-Ti 산화 전극의 재료 및 제작 특성에 덧붙여, 이들 전극의 0.5 M 황산에서 전극 활성과 가혹조건에서 각 전극의 전극수명을 측정 비교하였다.

2. 실험

전극 지지체로는 순도 99.4% 1 cm×1 cm×3 mm 크기 Ti를 사용하였다. 본 연구에서 모든 실험에 사용된 Ti 지지체는 61±1 °C 유지시킨 상태의 35% 염산 용액에 1시간 동안 지지체를 담가 예칭하였다(비교를 위한 옥살릭 산 예칭을 한 경우는 86±1 °C 상태의, 10 wt% 농도의 옥살릭 산에 Ti 지지체를 1시간 담가 수행하였다). 전극제작 방법은 이전 문헌에[12] 상세하게 언급된 것처럼 Ti 지지체에 RuCl₃ 용액(0.4 M in 1:1 v/o 염산), TiCl₄(0.4 M in 1:1 v/o 염산), SnCl₂(0.4 M in 1:1 v/o 염산) 각각 또는 이들의 혼합용액을 붓에 의해 코팅하였다. 본 연구에서는 먼저 precursor 용액을 60 °C 분위기에서 브러싱(brushing)하고 이를 10분간 90 °C에서 건조한 후 350 °C에서 10분 소결하고 최종 열분해를 410 °C에서 1시간 처리하였으며, 온도 영향을 보기 위해서 소결 열처리 온도를 410-650 °C로 변화시켰다. 지지체 표면의 산화물 코팅 두께를 증가시키기 위해서는 위의 과정을 반복하였다. 본 연구에서 사용된 전극 셀은 4-neck flask에 10분 Ar 가스로 de-aeration된 150 ml 0.5 M H₂SO₄를 채워 사용하였으며, 참조전극으로는 SHE(Standard Hydrogen Electrode)를 사용하였으며, 대용전극으로는 SUS 316을 사용하였다. 제조된 전극은 여러 가지 측정에 앞서 약 200 mV/sec 주사속도로 양전위 범위(+0.3~+1.3 V)에서 약 5분 정도 전해세척(electro-cleaning)을 수행하였다. 이후 전극의 전체적인 전기화학적 거동을 보기 위하여 산소와 수소가 발생하는 전위 영역인 +1.1~-0.45 V에서 Potentiostat(Bas 100 W)를 사용하여 주사속도 40 mV/sec로 순환 전류-전위 주사법에 의한 cyclic voltammogram을 측정하였으며, 전극 활성도는 주사속도 40 mV/sec로 +0.3~+1.03V에서 측정된 전하량(voltammetric charge: Q*)을 비교하여 측정하였다. 전극 표면의 거칠기 조도(roughness factor)는 주 산화-환원 전이(redox transition)가 바로 일어나기 전의 전위인 개방전위(open circuit potential)근처에서(본 연구에서는 0.95 V vs. SHE)에서 주사 속도변화에 대한 전류의 관계를 이용하여 계산하였다[13, 14]. 제작된 각 전극의 수명을 보기 위하여 2-전극 계를 사용하여 50 °C, 황산 0.5 M에서 정 전류 345 mA/cm²를 공급하면서 전압이 5 V 되기까지의 시간을 전극 수명으로 하여 이들 값을 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

소결 온도 변화에 따른 Ru 산화물 전극의 전기화학적 특성을 보기 위

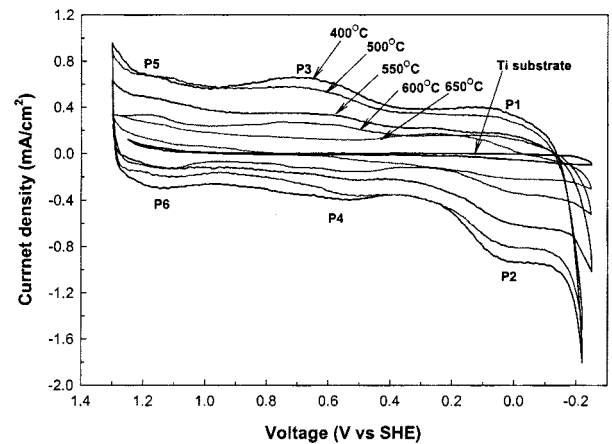


Fig. 1. Cyclic voltammograms of Ru oxide electrode in 0.5 M H₂SO₄ with a change of sintering temperature.

하여 수소와 산소 발생 영역에서 주사속도 40 mV/sec로 한 cyclic voltammogram을 측정 한 결과가 Fig. 1에 나타나 있다. 400 °C에서의 voltammogram은 전형적인 Ru 산화 전극의 voltammogram을 보이고 있다. P1 피크는 수소의 탈착이나 산화에 의한 피크이고 P2 피크는 수소의 흡착과 산화물의 부분적인 환원에 의한 것이다. P3 피크와 P4 피크는 Ru 산화물 표면에 oxyruthenium group인 Ru(0)과 Ru(VI) 사이의 Ru의 산화-환원 전이(redox transient)에 의한 [Ru(II)/Ru(III)] 또는 Ru(III)/Ru(IV)] 것이며 P5 피크와 P6 피크는 전이상태의 Ru(VI)/Ru(IV)나 산소의 흡착/탈착에 의한 피크로 추정된다[4, 11]. 소결 온도가 증가할수록 voltammogram의 전류는 줄어드는 것을 볼 수 있는데 이는 전극의 활성이 감소되는 것을 의미한다.

Fig. 2에는 전위 영역 +0.5~+1.23 V(vs. SHE)에서 주사 속도 40 mV/sec에서 측정된 cyclic voltammogram을 적분한 값을 주사속도로 나누어 계산된 Ru, 60%Ru+40%Sn, 35%Ru+39%Sn+26%Ti 전극에 대한 voltammetric charge capacity(Q*)의 값이 나타나 있다. Q* 값은 전극의 활성을 측정하는 중요한 방법의 하나로, 전극의 활성이 온도에 따라 소결 온도 약 400 °C 근처에서 최고점을 보이나 550 °C 이후 급격히 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이는 기 발표 논문에서[12] 기술한 XPS의 피크 분리에 의해 계산된 Ru 산화 물의 비 양론율(degree of non-stoichiometry)이 소결 온도 550 °C 이후 급격히 감소한다는 결과에 따라, 소결 온도가 증가함에 따라 산화막 내의 금속의 전이상태(transient state), 즉 RuO_{2-x}(0<x<1)

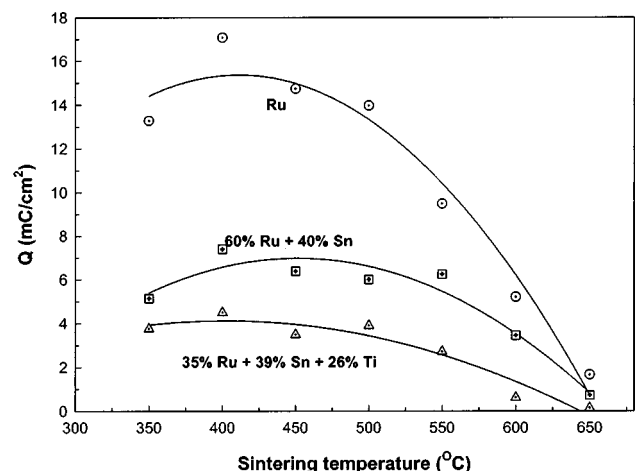


Fig. 2. Voltammetric charge capacities(Q*) of Ru, Ru-Sn, and Ru-Sn-Ti oxide electrodes in 1 N H₂SO₄ with sintering temperature.

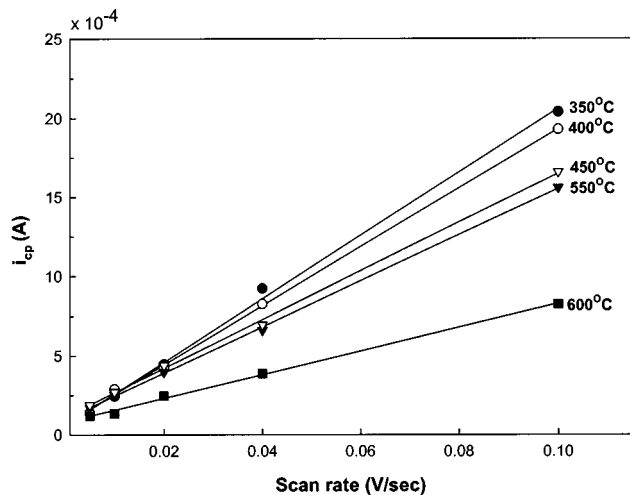


Fig. 3. Capacitive charging current at 0.95 V vs. SHE with a change of scan rate.

에서 x 가 0으로 되면서 non-stoichiometry 구조의 감소에 따른 전기 전도성이 감소하기 때문으로 생각된다[12]. Q^* 값은 표면 산화물에서 Ru 이외의 성분에 따른 변화보다는 산화물내의 Ru 함량에 비례함을 볼 수 있는데, 이는 일반적으로 문헌에서[4, 16] Q^* 값은 산화물 층 내의 Ru의 절대량에 비례하는 것으로 알려져 있다는 사실과 같은 현상이다. Fig. 2에서 같은 산화물 조성인 경우 표면 SEM에 의한 관찰된 morphology는 소결 온도에 따라 큰 변화가 없음이 관찰되었다. 이전 논문에서 Ru 단일 성분이 410 °C에서 소결된 경우는 표면에 mud-crack이 잘 발달하고 Sn이나 Ti가 혼합된 경우는 특정한 조성 비율의 경우에만 mud-crack 형이 발달되는 것을 알 수 있었다[12]. 이러한 사실로부터 소결 온도는 전극 표면의 morphology 변화에는 큰 영향을 미치지 않고 단지 전극 표면 내의 산화물의 비 양론율 변화에 따른 전기 활성량 Q^* 값에만 영향을 주는 것을 알 수 있다.

Fig. 3에는 capacitive current 측정 시 오차를 가장 최소화하는 것으로 알려진 개방 회로 전위 근처인 0.95 V(vs. SHE) 전위에서 주사 속도 변화에 따른 capacitive current의 변화가 선형적으로 변화함을 볼 수 있다. 여기서 측정된 기울기와 일반적으로 매우 smooth 표면에서 double layer capacitance는 약 2×10^{-5} F/cm²을 갖는다는 가정[13]을 가지고 Ru, 60% Ru + 40% Sn, 35% Ru + 39% Sn + 26% Ti 전극에 대해 소결 온도에 따른

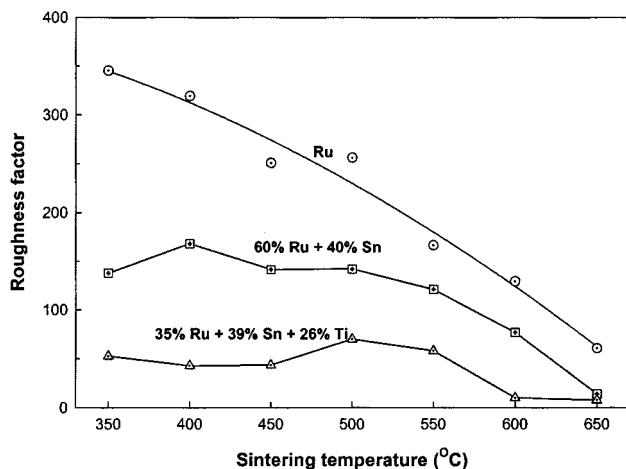


Fig. 4. Roughness factors of Ru, Ru-Sn, and Ru-Sn-Ti oxide electrodes with a change of sintering temperature.

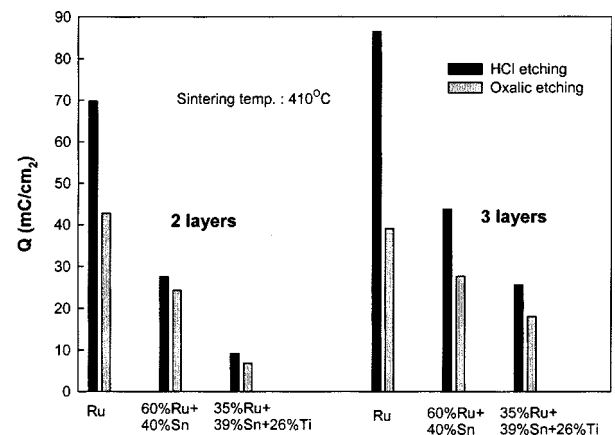


Fig. 5. Voltammetric charge capacities of several oxide electrodes in 0.5 M H₂SO₄ with HCl and oxalic acid etching.

전극 표면 조도 값(Roughness factor: Real active area/geometric area)이 Fig. 4에 변화가 나타나 있다. 일반적으로 문헌에 나타난 Ru 산화전극의 조도 값은 그 크기가 10^2 - 10^3 정도로 알려져 있는데 본 연구에서 제작된 전극의 조도 값은 이 범위에 정확히 들어움을 볼 수 있고, Fig. 2와 비교할 때 조도는 Q^* 값에 비례함을 볼 수 있다. Fig. 1에서 사용된 전극 표면의 Ru량은 약 0.3 mg/cm²으로 Ru 단위 무게당의 Q^* 값은 400 °C에서 약 50 mC/mg_{Ru}으로 이 값은 옥살릭 에칭을 한 경우의 문헌의 값에 비하여 2배 이상 높은 값이다[15]. 이와 같이 본 연구에서 제작된 전극의 활성이 높은 것은 다른 문헌에서 보이는 옥살릭 산 에칭보다 에칭 후 표면 구조가 달라 단위 면적당의 전극 실제 접촉면적이 커졌기 때문으로 생각한다.

Fig. 5에 염산 에칭과 옥살릭 산 에칭을 한 Ti지지체의 산화물 전극의 Q^* 값 비교가 나타나 있다. 본 연구팀의 기 발표 논문에서[12] 에칭 조건은 전극의 재현성, 표면에 코팅되는 산화물의 양 및 산화물의 물리적 내구성에 영향을 준다고 하였는데 이와 더불어 에칭상태가 전극의 활성에도 영향을 준다는 것을 알 수 있다.

Fig. 6에는 코팅 횟수에 따른 전극의 Q^* 값 변화가 나타나 있다. Ti 지지체의 precursor 용액의 코팅 횟수의 증가에 따라 소결 후 산화물의 양은 거의 선형적으로 변화함을 볼 수 있다[12]. Fig. 6의 Q^* 값의 선형적 증가는 코팅 횟수의 증가에 따른 산화물 내의 전극활성에 기여하는 Ru 증가에 기인한다는 것을 알 수 있다. 이때 조도 값도 역시 Q^* 값에 거

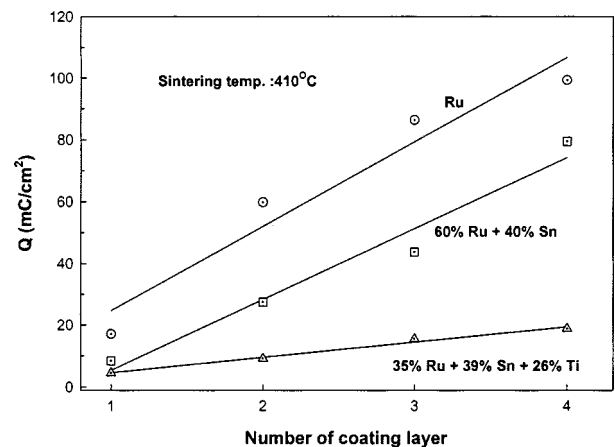


Fig. 6. Voltammetric charge capacities of several oxide electrodes in 0.5 M H₂SO₄ with a number of coating layers.

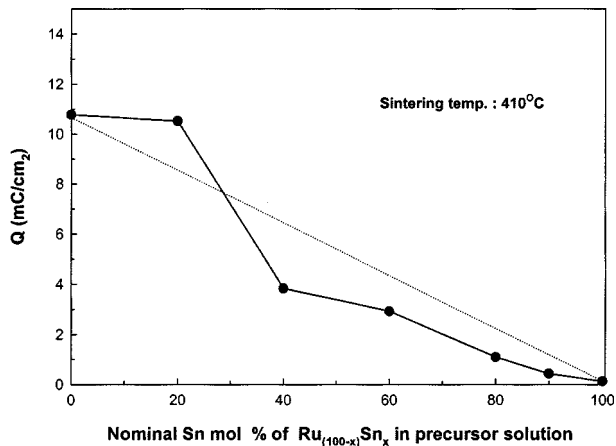


Fig. 7. Voltammetric charge capacity of $Ru_{(100-x)}Sn_x$ oxide electrode in 0.5 M H_2SO_4 with a change of nominal Sn mole % in the precursor solution.

의 선형적으로 비례하여 Ru 산화물 경우 1회 코팅 시 Q^* 값은 약 17, 조도 값 320에서 4회 코팅 시 Q^* 값은 약 100, 조도 값은 2,200 정도가 되었다.

Fig. 7에는 2성분 precursor 용액 중의 Ru과 Sn의 비율이 변화할 때 측정된 Ru-Sn 산화물 전극의 Q^* 값이 나타나 있다. 점선은 100% Ru 전극을 기준으로 하여 Ru 비율이 감소될 때 Ru-Sn 산화물 전극의 Q^* 예상치로 Ru-Sn 산화물 전극 Q^* 값이 Ru 산화물의 값에 거의 비례함을 볼 수 있다. 이것으로부터 Sn은 Ru 전극 활성화에는 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 기 발표 논문에서[12] Ru-Sn 산화물 전극은 Sn 함량이 60% 정도까지 전극의 외형 morphology가 거의 비슷한 mud-crack 형이라는 것을 알 수 있었다. 이러한 사실로부터 Sn은 Ru-Sn 산화물 전극에서 전극 표면 macro 외형에 영향을 줄 뿐 전극 활성화에는 영향을 주지 않는다고 생각된다.

Fig. 8에는 2성분 precursor 용액 중의 Ru과 Ti의 비율이 변화할 때 측정된 Ru-Ti 산화물 전극의 Q^* 값이 나타나 있다. 점선은 마찬가지로 100% Ru 전극을 기준으로 하여 Ru 비율이 감소될 때 Ru-Ti 산화물 전극의 Q^* 이 이론적 예상치 Ru-Ti 산화물 전극 Q^* 값보다 전체적으로 큰 값을 보인다 100% Ti 전극에서 활성 값이 거의 제로가 되는 것을 볼 수 있다. 100% Ti 전극에서 Q^* 값이 제로라는 사실은 Ti 역시 전극활

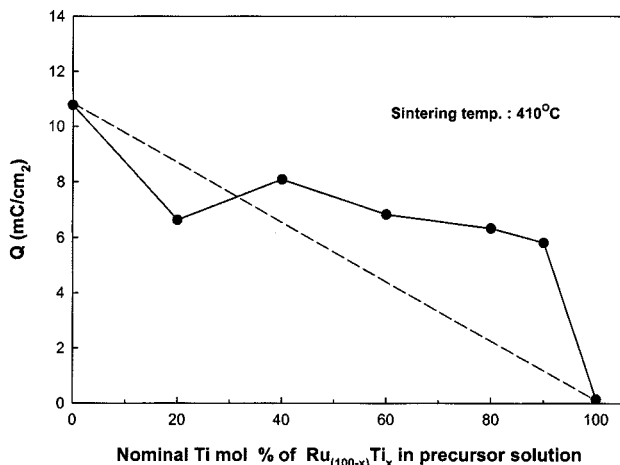


Fig. 8. Voltammetric charge capacity of $Ru_{(100-x)}Ti_x$ oxide electrode in 0.5 M H_2SO_4 with a change of nominal Ti mole % in the precursor solution.

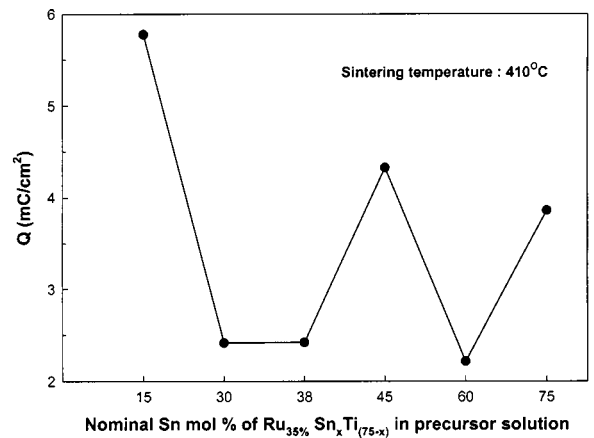


Fig. 9. Voltammetric charge capacity of $Ru_{35\%}Sn_xTi_{(75-x)}$ oxide electrode in 0.5 M H_2SO_4 with a change of nominal Sn and Ti mole % in the precursor solution with constant 35% Ru.

성이 없다는 것을 의미하는 것이다. 본 연구의 기 발표 논문에서 Ru-Ti 산화물 전극 내 Ti의 존재는 Ru-Ti 전극 표면 외형에 mud-crack(macro-structure)이 없이 compact 형을 만드는 것으로 나타났다. 따라서 Ru-Ti 산화물 전극에서 Q^* 값이 같은 양의 Ru 만의 전극에서 Q^* 값보다 크다는 것은 전극 활성이 없는 Ti가 Ru-Ti 산화물 층에서 Ru 만의 전극 층에서 보다 미세구조(micro-structure)를 만들어 같은 양의 Ru 양에 대하여 보다 많은 전극 활성 점(active site)을 만드는 것으로 생각된다.

Fig. 9는 3성분 precursor 용액중의 일정한 35% Ru에 대해 Sn과 Ti의 비율이 변화할 때 측정된 Ru-Sn-Ti 산화물 전극의 Q^* 값이 나타나 있다. Sn/Ti의 비율 3/2일 때 Q^* 값이 피크를 보인다. 이러한 현상은 70% Ru에 대해 Sn과 Ti의 비율이 변화할 때에도 동일하게 관찰되었다. 이와 유사한 전극 산화물에 대한 기존 문헌[7]에 의하면 격렬한 산소 발생을 거친 전극은 본 연구 결과와 유사하게 Sn 함량이 0%에서 증가함에 따라 Q^* 값이 감소하다 Sn/Ti의 비율이 3/7일 때 피크 점을 보이고 다시 감소하는 결과를 보였다. 그 연구 결과에서는 이러한 이유에 대하여 특별히 설명은 하지 않았다. 본 연구의 이전 발표에서[12] 일정한 35% Ru에 대해 Sn과 Ti의 비율이 3/2일 때 전극의 외형 morphology가 가장 잘 발달된다고 하였다. 이러한 사실과 Fig. 7와 8의 결과로부터 Sn/Ti의 비율이 적절한 값(여기서는 3/2)일 때 같은 양의 Ru에 대해 전극 표면적이 가장 크도록 전극 표면의 외형 구조(macro-structure)와 내부구조(micro-structure)가 형성된다는 것을 추정할 수 있다. 이러한 결과로부터 촉매 전극의 활성은 활성 산화물의 양과 표면 morphology에 동시에 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 재료적 관점에서 왜 이러한 특정 Sn/Ti 비율에서 가장 높은 전극면적 구조를 가지는지 그 이유는 아직은 알 수 없으며, 이에 대한 추가적인 연구가 향후 더 진행될 것이다.

Fig. 10에는 50 °C 0.5 M 황산 용액에서 2 전극계의 전류 밀도 345 mA/cm²를 공급하여 Ru, 60%Ru+40%Sn, 35%Ru+39%Sn+26%Ti 산화물 전극의 전압이 5 V까지 될 때까지의 시간을 측정한 전극수명 변화가 나타나 있다. 작용전극과 대응전극과의 전압이 5 V에 이르면 전극 표면의 산화물이 거의 용해되어 Ti 지지체 바탕의 산화 색이 나타남을 관찰할 수 있었다. Ru 산화물 전극 수명은 소결 온도가 450 °C일 때 가장 길게 나타났으며, 600 °C 이상에서 소결된 전극에서는 전극 표면 저항이 매우 높아 전극 수명을 측정할 수 없었다. 60%Ru+40%Sn, 35%Ru+39%Sn+26%Ti 산화물 전극 수명은 Ru 만의 산화물 전극내의 Ru 함량에 비를 고려하더라도 Ru 산화물 전극 수명에 비하여 매우 낮음을 볼 수 있고, 소결 온도에 따라라도 전극 수명의 변화가 크지 않음을 볼 수 있다. 이것으로부터 Sn이나 Ti는 Ru 전극 수명에 부정적인 영향을 미

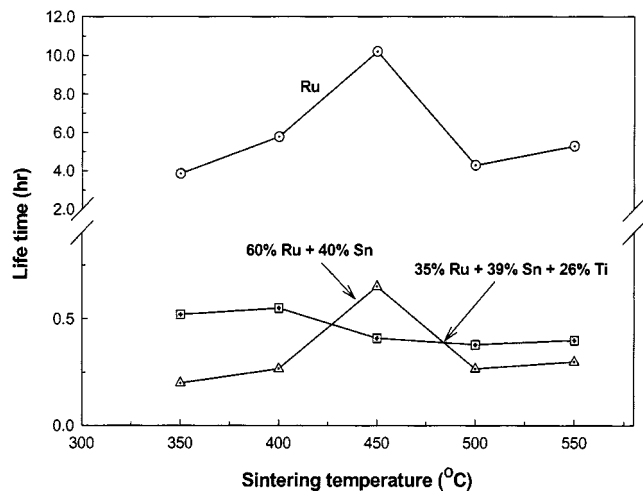


Fig. 10. Lifetimes of Ru, Ru-Sn, and Ru-Sn-Ti oxide electrodes in 0.5 M H_2SO_4 at 50 °C at a current density of 345 mA/cm² with sintering temperature.

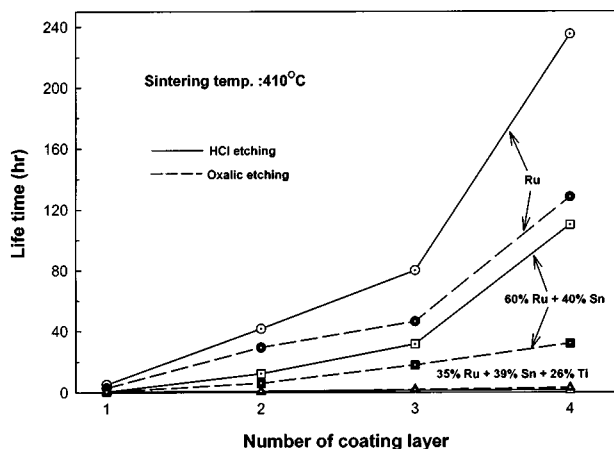


Fig. 11. Lifetimes of Ru, Ru-Sn, and Ru-Sn-Ti oxide electrodes in 0.5 M H_2SO_4 at 50 °C at a current density of 345 mA/cm² with a number of coating layer.

친다는 것을 알 수 있다. Fig. 11에는 산화물 전극의 코팅 수에 따른 전극 수명의 변화가 나타나 있다. 이것은 Ru 산화물의 양이 코팅 횟수에 비례하므로 전극의 수명이 전극 표면의 Ru 함량에 따라 증가한다. Q^* 값이 코팅 횟수에 선형적으로 비례하는 것은 Fig. 6에서 볼 수 있었으나, 전극 수명은 코팅 횟수가 증가함에 따라 거의 지수 함수 형태로 증가하는데 이것은 코팅 횟수의 증가는 단순한 Ru 함유량의 증가를 의미하지 않고 전극 수명을 늘리는 재료적 변화(산화물의 부식 기구 변화)를 야기하는 것으로 추정된다. Ti 지지체가 염산에 에칭되는 경우 옥살릭 산에 에칭되는 경우보다 전극 수명이 긴 것을 볼 수 있는데 이것은 이전 발표논문과 Fig. 5에서 설명하듯이 염산 에칭이 보다 높은 거칠기를 갖고 이에 따라 Ti지지체에 보다 많은 양의 Ru이 함유되었기 때문으로 생각된다. 따라서 지지체의 에칭 상태는 전극의 제작의 재현성, 전극의 물리적 강도, 전극의 활성 및 전극의 수명에도 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

Fig. 12와 13에는 precursor 용액 중의 Ru과 Sn 비율 또는 Ru과 Ti 비율이 변화할 때 측정된 Ru-Sn과 Ru-Ti 산화물 전극의 전극 수명 변화가 나타나 있다. 점선은 100% Ru 전극을 기준으로 하여 Ru 비율이 감소될 때 Ru-Sn 또는 Ru-Ti 산화물의 전극 수명 예상치로 이들 산화물 전극 수명이 Ru 산화물 전극 수명 보다 많이 작아 Fig. 9에서 언급한 것

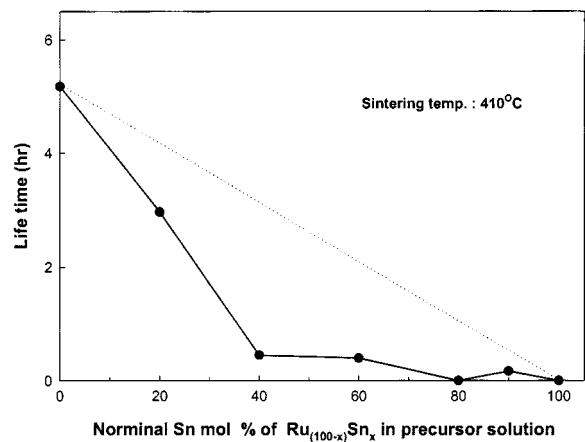


Fig. 12. Lifetime of $Ru_{(100-x)}Sn_x$ oxide electrode in 0.5 M H_2SO_4 at 50 °C at a current density of 345 mA/cm² with a change of nominal Sn mole % in the precursor solution.

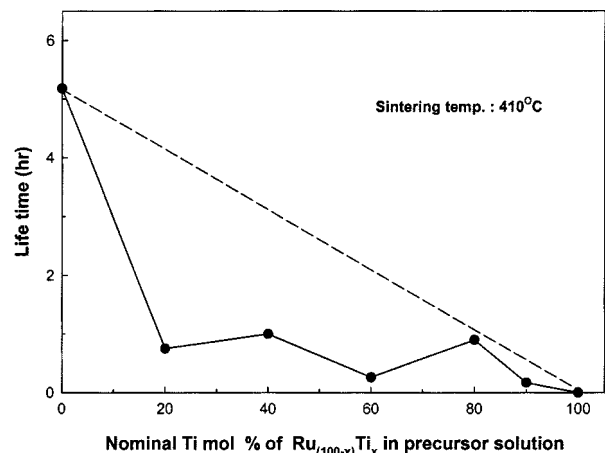


Fig. 13. Lifetime of $Ru_{(100-x)}Ti_x$ oxide electrode in 0.5 M H_2SO_4 at 50 °C at a current density of 345 mA/cm² with a change of nominal Ti mole % in the precursor solution.

처럼 Sn이나 Ti는 Ru 산화물 전극의 수명에 오히려 나쁜 영향을 주는 것으로 생각된다.

Fig. 14에는 precursor 용액 중의 일정한 35% Ru에 대해 Sn과 Ti의 비

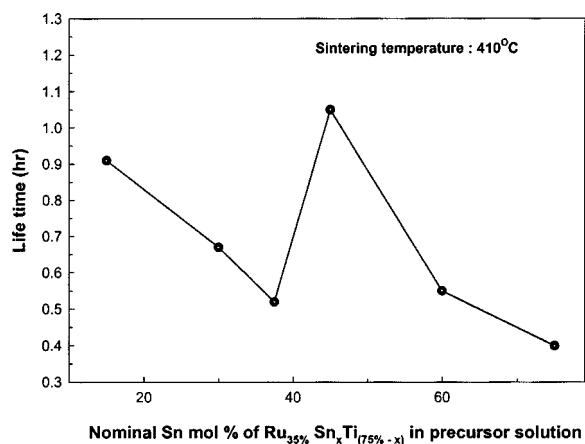


Fig. 14. Lifetime of $Ru_{35\%}Sn_xTi_{(75\%-x)}$ oxide electrode in 0.5 M H_2SO_4 with a change of nominal Sn and Ti mole % in the precursor solution with constant 35% Ru.

율이 변화할 때 측정된 Ru-Sn-Ti 산화물 전극수명 값이 나타나 있다. Fig. 9에서와 같이 일정한 35% Ru에서 Ti의 Sn의 비율이 감소함에 따라 전극 수명이 감소하다, Sn/Ti비율이 3:2에서 최고점을 보이고 다시 이후 전극 수명이 다시 감소하는 것을 볼 수 있다. 이의 결과는 다른 연구자의 결과와 유사하다. 이것은 앞서 설명한 것처럼 이 조성에서 전극의 내·외부 구조가 가장 잘 발달하여 Ru 산화막의 용해에 잘 견디기 때문으로 생각된다. 이러한 결과로부터 전극의 잘 발달된 전극 표면 morphology는 전극의 수명에 영향을 준다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

Ru-Sn-Ti/Ti 산화물 전극에서 Ru는 전극 활성을 주는 역할을 하며, 소결 온도 550 °C 이후 전극 활성의 감소는 산화물 층의 비 양론을 감소에 기인하였다. 전극의 조도는 전극의 활성과 코팅 수에 선형적으로 비례하였고, Ru 산화물 전극의 전극 수명은 소결 온도 450 °C에서 가장 높으며, Ru-Sn, Ru-Sn-Ti 산화물 전극에서는 소결 온도가 전극 수명에 큰 영향을 주지 않았다. 전극 수명은 산화물 코팅 수에 지수 함수적으로 증가하였다. Ru 산화물 전극에서 Sn과 Ti의 존재는 전극의 수명을 크게 줄이는 역할을 하였다. Ru-Sn-Ti 3성분 산화물 전극에서는 Sn/Ti 비율이 1.5일 때 전극 활성 및 전극 수명이 가장 길었다. 전극 지지체의 특성, 전극의 재료적 특성인 전극의 전기전도도, 산화물의 비 양론율, 전극 표면 morphology은 전기 화학적 특성인 전극의 활성과 전극의 수명과 서로 밀접한 관련이 있었다.

감 사

본 연구는 산업자원부의 청정생산기술 사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Rajeshwar, K. and Ibanez, J. G.: "Environmental Electrochemistry," Academic press Inc., London(1997).
2. Scott, K.: "Electrochemical Process for Clean Technology," The Royal Society of Chemistry, U.K.(1995).
3. Kinoshida, K.: "Electrochemical Oxygen Technology," John Wiley & Sons, Inc., N.Y.(1992).
4. Trasatti, S.: "Electrode of Conductive Metallic Oxides," Part A, Elsevier Sci. Pub. Co., Amsterdam(1980).
5. Trasatti, S.: *Electrochimica Acta*, **29**(11), 1504(1984).
6. Comnelli, C.: *Electrochimica Acta*, **39**(11/12), 1857(1994).
7. Boodts, J. F. C. and Trasatti, S.: *J. Electrochem. Soc.*, **137**(12), 3784(1990).
8. Battisti, A. D., Lodi, G., Cappadonia, M., Battaglin, G. and Kotz, R.: *J. Electrochem. Soc.*, **136**(9), 2596(1989).
9. Krysa, J., Kule, L., Mraz, R. and Rousar, I.: *J. Appl. Electrochem.*, **26**, 1996(1996).
10. Silva, L. D., Alves, V. A., Silva, M. A. P. D., Trasatti, S. and Boots, J. F. C.: *Can. J. Chem.*, **75**, 1483(1997).
11. Wen, T. C. and Hu, C. C.: *J. Electrochem. Soc.*, **139**(8), 2158(1992).
12. Kim, K. W., Lee, E. H., Kim, J. S., Choi, J. G., Shin, K. H., Lee, S. H. and Kim, K. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **38**, 774(2000).
13. Yeo, R. S., Orehtsky, J., Visscher, W. and Srinivasan, S.: *J. Electrochem. Soc.*, **128**(9), 1999(1981).
14. Lassali, T. A. F., Bulhoes, L. O. S., Abeid, L. M. C. and Boodts, J. F. C.: *J. Electrochem. Soc.*, **144**(10), 3348(1997).
15. Angelinetta, C. and Trasatti, S.: *Materials Chem. Phys.*, **22**, 231(1989).
16. Burke, L. D. and Murrhy, O. J.: *J. Electroanal. Chem.*, **96**, 19(1979).