

## 이리듐 산화물 전극의 유기물 분해 성능 개선

김광욱<sup>†</sup> · 이일희 · 김정식\* · 신기하\* · 정봉익\* · 김광호\*\*

한국원자력연구소

\*테크윈 주식회사

\*\*부산대학교 무기재료공학과

(2001년 9월 10일 접수, 2001년 11월 22일 채택)

## Performance Improvement of Ir Oxide Electrode for Organic Destruction

Kwang-Wook Kim<sup>†</sup>, Eil-Hee Lee, Jung-Sik Kim\*, Ki-Ha Shin\*, Boong-Ik Jung\* and Kwang-Ho Kim\*\*

Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Yusong, Daejeon 305-600, Korea

\*TECHWIN Co., Ltd, Songjung, Hungduck, Cheongju, Chungbuk 360-721, Korea

\*\*Department of Inorg. Mat. Eng., Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received 10 September 2001; accepted 22 November 2001)

### 요 약

본 연구에서는 유기물 분해를 위한 IrO<sub>2</sub> 전극을 고온 소결시킴으로써 성능을 향상시켰으며, 이 전극의 재료적, 전기화학적 특성 및 유기물 분해능 특성이 전극 표면저항, TGA, XPS, AES, voltammogram과 4CP 분해의 TOC를 측정함으로써 평가되었다. 문헌에 나타나 있는 Ir 산화물 전극 제조 소결온도 범위인 400-550 °C를 넘는 650 °C에서 전극의 소결은 코팅 용액의 IrCl<sub>3</sub>을 충분히 IrO<sub>2</sub>로 전환시켜 유기물 분해 성능을 증진시켰다. 또한 고온 소결 시 Ti 지지체가 산화되어 TiO<sub>2</sub>가 전극 표면으로 고체 확산되고 이로 인한 전극 표면의 저항 증가 및 전극 활성 감소를 억제시키기 위하여 TiO<sub>2</sub>-screening 층을 Ti 모재와 최종 Ir 산화물 전극 층 사이에 삽입시키는 경우, 유기물 분해율은 더욱 증진하여 기존 Ir 산화물 전극에서의 4CP 분해율보다 약 4배 정도 증가하였으며, 유기물 용액에 염소이온이 공존할 경우 RuO<sub>2</sub> 전극에서의 유기물 분해율과 동등한 성능을 보였다.

**Abstract** – This study has carried out a performance improvement of IrO<sub>2</sub> electrode for the purpose of organic destruction by sintering the electrode at a high temperature, and the material, electrochemical, and organic destruction properties of the electrode were evaluated by measurements of surface resistivity, TGA, XPS, AES, voltammogram, and TOC of 4CP destruction. A sintering temperature of around 650 °C rather than 400-550 °C suggested in the literatures for fabrication of Ir oxide electrode enhanced the organic destruction yield because IrCl<sub>3</sub> of the precursor solution on electrode surface was sufficiently converted to IrO<sub>2</sub>. An additional oxide layer between IrO<sub>2</sub> layer and Ti substrate, to prevent a solid diffusion of TiO<sub>2</sub> due to oxidation of Ti substrate during high-temperature sintering, improved the organic destruction further so that the 4CP destruction yield raised to about 4 times higher than that by the conventional Ir oxide electrode. The destruction yield of 4CP solution with chloride ion at the improved electrode increased as much as that by RuO<sub>2</sub> electrode in the same solution.

Key words: Catalytic Oxide Electrode, DSA, Organic Oxidation, RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>

### 1. 서 론

DSA(Dimensionally Stable Anode) 전극이라 불리는 촉매성 산화물 전극(Catalytic oxide anode)은 산소나 염소 발생에 대한 과전압이 비교적 낮으며, 전극의 수명이 길어 수용액에서 염소나 산소를 생산하기 위한 목적으로 많은 관심을 받고 있으며, 산소가 발생되는 전위 전후에서 발생하는 강력한 산화력을 갖는 여러 형태의 활성산소에 의해 난분해

성 유기물 자체를 기본적으로 이산화탄소와 물로 변화시켜 대상 유기물을 연소(Incineration)시킬 수 있어 최근 폐수 처리 분야에서 많은 관심을 불러 일으키고 있다[1-14]. 이러한 촉매성 산화물 전극으로는 Rutile 구조의 촉매 산화물인 RuO<sub>2</sub>/Ti와 IrO<sub>2</sub>/Ti가 가장 대표적으로 RuO<sub>2</sub>는 촉매적 활성은 좋지만 전극으로서의 수명이 짧은 반면, IrO<sub>2</sub>는 RuO<sub>2</sub>에 비하여 활성은 다소 떨어지지만 전극이 안정적이고 수명이 매우 길어 DSA 전극의 상업적 사용 관점에서 IrO<sub>2</sub> 전극이 보다 큰 주목을 받고 있다[10, 15-18]. 그러나 Ir 산화물 전극은 긴 수명에도 불구하고 염소나 산소의 생산 이외에 유기물 분해에 적용한 경우는 RuO<sub>2</sub> 전극을 사용하는 경우에 비하여 극히 드물며, 유기물 분해율도 RuO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> 전극에 비

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: nkwkim@nanum.kaeri.re.kr

하여 현저히 낮다[2, 18-21].

일반적으로 DSA 성능은 전기화학적 특성 즉 전극의 활성 크기를 보이는 voltammetric charge capacity(Q) 또는 산소나 염소 발생의 Tafel 기울기 등을 가지고 평가하나[1-10] 이런 전기 화학적 특성이 좋은 전극이 유기물 분해 성능에서는 좋지 않은 결과를 보일 수 있으며, 지금까지 알려진  $\text{IrO}_2$  전극의 제조 방법은 유기물 분해를 위한 최적 전극 제조 조건이 아님을 본 연구에서 확인하였다. 따라서 유기물 분해용 전극을 제조하기 위해서는 전극의 전기화학적 특성 및 유기물 분해 특성이 동시에 평가된 후 전극으로서 제조 되어야 한다.

본 연구에서는  $\text{IrO}_2$  전극 장점인 긴 전극의 수명을 유지하면서 유기물 분해 성능이  $\text{RuO}_2$  전극에 상응하는 정도를 보이는  $\text{IrO}_2$  전극으로 성능을 개선 하기 위한 전극의 제조 방법에 관하여 연구하였으며 이를 위하여 전극의 전기화학적 특성, 재료적 특성 및 유기물 분해 특성을 동시에 평가 하였다.

## 2. 실험

DSA 전극의 제작을 위한 Ti 지지체는 전기화학적 특성 및 재료적 특성을 측정하기 위해서 순도 99.4% 평판 형의  $1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 2\text{ mm}$  Ti를 사용하였으며, 유기물 분해를 위해서는  $6\text{ mm} \times 12\text{ mm}$  mesh인  $2\text{ cm} \times 4\text{ cm} \times 1\text{ mm}$  형의 Madras Ti를 사용하였다. 본 연구에서 모든 실험에 사용된 Ti 지지체 예칭은  $61 \pm 1^\circ\text{C}$  상태의 35% 염산에 1시간 동안 지지체를 담가 수행하였고 이를 수세/건조한 후  $\text{IrCl}_3$  용액(0.2 M in 1:1 v/o HCl), 또는  $\text{RuCl}_3$  용액(0.2 M in 1:1 v/o HCl) 등의 precursor 용액을 도포하였다. 평판형 지지체는 붓에 의한 brushing 코팅을 하였으며, Madras 형은 dipping 방법을 사용하였다. 코팅된 Ti는 5분간  $90^\circ\text{C}$ 에서 건조를 한 후  $350^\circ\text{C}$ 에서 10분 소결을 하고 최종 열분해를  $400\text{--}700^\circ\text{C}$ 에서 소결 하였다. 그리고 산화물 코팅 두께를 조절하기 위하여 위의 코팅과 소결을 반복하였으며, 제조된 전극에 코팅된 산화물의 무게를 측정하기 위하여 소결 전후의 산화물의 무게 변화를 측정하였다. 산화물 제조 과정은 본 연구의 앞서 발표된 논문에 상세히 기술되어 있다 [13, 14, 22, 23]. 제작된 전극 시편의 표면 상태는 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy: VG scientific ESCALB-200R), 표면에서 깊이에 따른 조성은 AES(Auger electron spectroscopy: VG Microlab 300R)를 사용하여 측정되었다. Ru, Ir 염화물의 열분해 특성은 TGA(Thermogravimetric Analysis: TA instrument SDT 2960)를 사용하여 평가되었다. 제작된 전극의 표면 저항은 일정 간격의 probe를 갖는 multi-meter에 의해 10회 이상 측정 한 후 평균값으로 측정되었다.

본 연구에서 사용된 전극의 특성을 보기 위하여 사용된 전극 셀은 4-neck flask에 10분간 Ar에 의한 de-aeration된 150 ml의 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  채워 사용하였으며, 참조전극으로는 SSE(Silver-Silver Chloride Electrode with saturated KCl)를 사용하였으며, 대용전극으로는 SUS 316을 사용하였다. 제조된 전극은 여러 가지 측정 전에 먼저 약 200 mV/sec 주사속도로 양 전위 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 V~-0.45 V에서 potentiostat(Bas 100 W)를 사용하여 주사속도 40 mV/sec로 순환 주사법에 의한 i-E 관계(cyclic voltammogram)가 측정되었으며, 전극 활성도는 주사속도 40 mV/sec로 +0.3 V~-1.03 V에서 측정된 전하량(voltammetric charge: Q)을 비교하여 측정하였다. 제작된 각 전극의 수명을 보기 위하여 2-전극 계를 사용하여  $65^\circ\text{C}$ , 황산 1.0 M에서 정 전류 345 mA/cm<sup>2</sup>를 공급하면서 전압이 10 V 되기까지의 시간을 전극 수명으로 하여 이들 값을 비교하였다. 전극의 유기물 분해 특성을 보기 위한 실험은 대표적인 방향족 물질이며  $\text{TiO}_2$  광촉매 유기물 분해 실험에서 평가 기준 물질로 많이 사용되는 4CP(4-chlorophenol)를 사용하였으며 이때 용액

은 7 pH buffer 용액(0.05 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ +0.05 M  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ )을 사용하였으며, DSA와 대용전극 간의 간격은 5 mm를 유지하였다. 유기물 분해율은 일정한 시간 간격으로 시료를 채취하여 용액중의 TOC(Total Organic Carbon: Shimadzu TOC-5000A)를 측정하여 평가하였다.

## 3. 결과 및 고찰

지금까지 나타난 문헌에서는 Ir 산화물 전극을 제작할 시 최종 소결 온도는  $400\text{--}550^\circ\text{C}$ 를 안 넘는 것으로 알려져 있다[1-10, 15-21]. 이러한 소결온도는 전극 표면의 저항이 크지 않으며, 적절한 전극의 활성을 유지하는 온도에 의해 결정되는 것으로 추정된다. Fig. 1에는 Ir 산화물 전극의 전기화학적 특성을 보기 위한 수소와 산소 발생영역 범위에서 40 mV/sec의 주사속도를 가지고 측정한 cyclic voltammogram이 나타나 있다. 소결온도가 증가할수록 voltammogram의 전류는 줄어드는데 이는 전극 활성이 감소함을 의미한다. 여기서 P1과 P2의 피크와 P3과 P4의 피크는 전극 표면의 oxyiridium group의 산화-환원 전이(redox transient) 즉, Ir(III)/Ir(IV)와 Ir(IV)/Ir(VI)에 의한 것이다. Fig. 2에는 전위 영역 +0.5~+1.23 V(vs. SHE)에서 주사속도 40 mV/sec에서 측정된 cyclic voltammogram의 적분 값을 주사속도로 나누어 계산된 Ir 산화물 전극에 대한 voltammetric charge capacity(Q)의 값이 나타나 있다. Q 값은 전극의 활성 점(active site)을 측정하는 중요한 방법의 하나로 여기서는

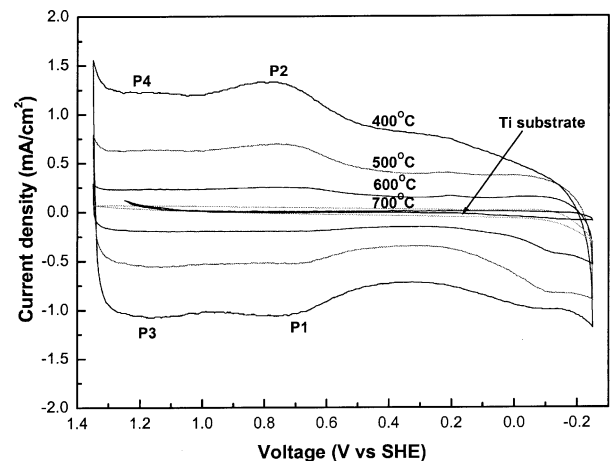


Fig. 1. Cyclic voltammogram of Ir oxide electrode in 1.0 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  with sintering temperature.

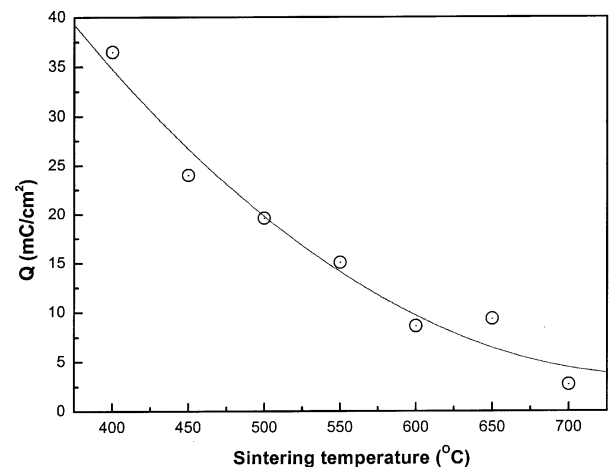


Fig. 2. Voltammetric charge capacity of Ir oxide electrode in 1.0 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  with sintering temperature.

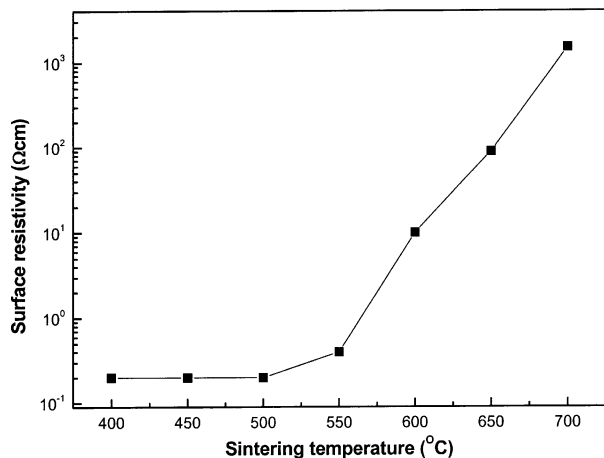


Fig. 3. Surface resistivity of Ir oxide with sintering temperature.

전극의 활성이 소결 온도에 따라 감소함을 볼 수 있다. Fig. 3에는 소결 온도에 따른 Ir 산화물 표면의 저항 값이 나타나 있다. Ir 산화물 전극의 표면저항은 500 °C 전까지는 0.2 Ωcm 이하의 값을 보이나, 550 °C 이상부터는 급격히 증가하여 700 °C에서는 수천 Ωcm 정도로 증가함을 볼 수 있다(여기서 표면저항 측정은 일반적인 multi-meter로 측정되어 기기의 분해능 때문에 측정치 0.2 Ωcm 이하의 측정 표면저항 값은 실제 값 보다 높을 수 있다). 이것은 소결 온도가 증가함에 따라 550 °C 이상에서는 지지체로 사용되는 Ti가 TiO<sub>2</sub>로 산화되어 표면 Ir 산화물 층으로 고체 확산되어 전극 표면의 저항이 급격히 증가하기 때문으로 생각된다. 이를 확인하기 위하여 400 °C와 600 °C에서 소결된 Ir 산화물 표면의 XPS를 측정하였고 이들 결과가 Fig. 4에 나타나 있다. 400 °C에서 소결된 Ir 산화물 표면에는 454.1 eV에서 Ti 2p<sub>3/2</sub>의 피크는 매우 약하면서 Ir 4p, 4d, 4f 피크는 잘 발달되어 있지만, 600 °C에서 소결된 Ir 산화물 표면에는 Ti 2p<sub>3/2</sub>의 피크는 크게 발달하고 상대적으로 Ir 피크는 줄어들어 있음을 볼 수 있다. 이러한 결과는 고온에서 소결된 Ti 지지체의 RuO<sub>2</sub>에서도 관찰된다[13, 23]. 이러한 Fig. 1-4의 결과로만 볼 때 기존의 Ir 산화물 전극제조를 위한 소결 온도는 Ti 지지체에 painting되는 IrCl<sub>3</sub>가 IrO<sub>2</sub>로 전환되면서 적절한 전극의 전기화학적 특성을 갖는 즉, 전극 표면 저항이 가능한 낮게 유지되면서 전극 활성을 갖게 하는 온도인 550 °C 이하 온도에서 결정되는 것으로 생각된다.

Fig. 5에는 Ir 산화물 전극의 소결온도에 따른 4CP 분해율이 나타나

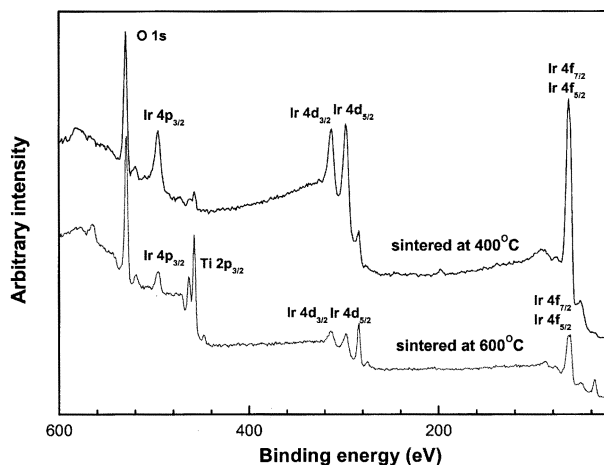


Fig. 4. XPS spectra of Ir oxide sintered at 400 °C and 600 °C.

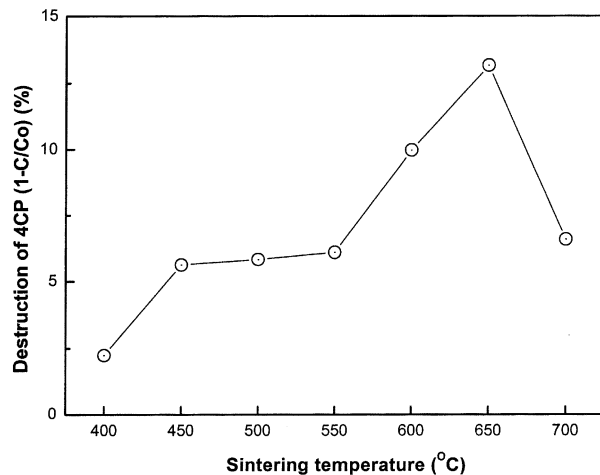


Fig. 5. Destruction yield of 4CP for 2 hours by using Ir oxide electrodes of 12 cm<sup>2</sup> at 40 mA/cm<sup>2</sup> with sintering temperature of Ir oxide.

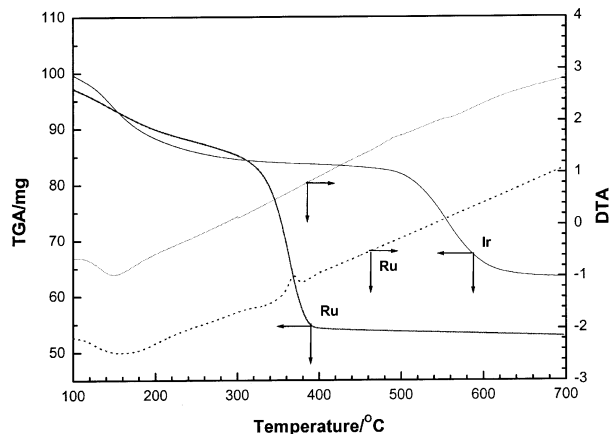


Fig. 6. TGA and DTA spectra of IrCl<sub>3</sub> and RuCl<sub>3</sub>.

있다. 유기물의 분해는 앞에서 언급한 550 °C 이하의 온도에서 제조된 전극에서보다 약 100 °C 이상 높은 650 °C에서 제작된 전극에서의 분해율이 가장 좋을 수 있다. 이러한 원인을 설명하기 위하여 본 연구에서는 먼저 코팅에 사용되는 precursor 용액의 IrCl<sub>3</sub>와 RuCl<sub>3</sub>의 열분해 특성인 TGA와 DTA를 측정하여 보았고 그 결과가 Fig. 6에 나타나 있다. IrCl<sub>3</sub>의 경우 염화물에서 산화물로 전환되기 위해서는 600 °C 이상이 되어야 함을 알 수 있다. TGA 관점에서 볼 때 Ir 산화물 전극 소결을 위하여 지금까지 일반적으로 사용되는 550 °C 이하의 온도는 IrCl<sub>3</sub>를 IrO<sub>2</sub>로 전환시키기 위해서는 낮은 온도라 생각된다. 반면에 Fig. 6에서 나타난 RuCl<sub>3</sub>의 RuO<sub>2</sub> 전환온도는 약 390 °C로서, 일반적으로 Ru 산화물 전극을 제작하기 위해 제시되는 소결온도인 400-500 °C[1-20]는 RuCl<sub>3</sub>를 RuO<sub>2</sub>으로 충분히 전환시킬 수 있는 온도임을 알 수 있다. 따라서 소결온도가 550 °C 이하에서 제조된 Ir 전극에서의 유기물 분해가 650 °C에서 제조된 전극에 비하여 낮은 것은 550 °C 이하의 소결온도에서는 충분히 IrO<sub>2</sub>로 전환되지 못하여 수중으로부터 수산화 이온(OH<sup>-</sup>)을 산화력이 강한 활성 수산화(OH\*)로 만들기[1-9] 위한 site의 부족으로 인해 야기된 것으로 추정된다. 700 °C에서 유기물 분해율이 감소하는 것은 Fig. 4에서 설명한 것처럼 Ti 지지체가 고온에서 TiO<sub>2</sub>로 전환되어 Ir 산화물 전극 표면으로 고체 확산이 충분히 이루어져 많은 IrO<sub>2</sub>의 활성 site가 부도체 성질인 TiO<sub>2</sub> 층으로 덮였기 때문으로 생각된다.

본 연구에서는 IrO<sub>2</sub> 전극 제조 시 IrCl<sub>3</sub>의 IrO<sub>2</sub>으로 충분히 전환되기 위한 600 °C 이상의 온도를 사용하는 경우 Ti 지지체의 산화와 이 산화

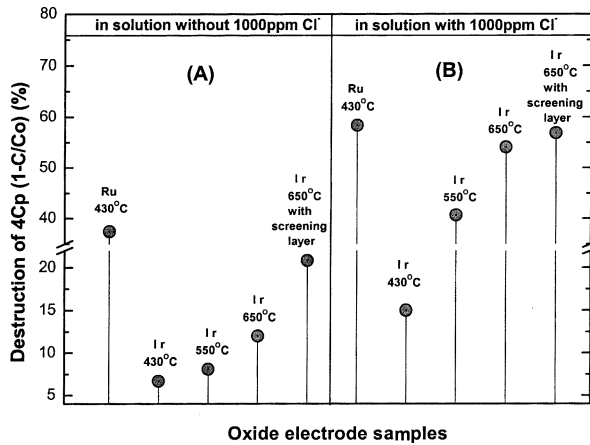


Fig. 7. Destruction yields of 4CP for 2 hours by using several Ir oxide electrodes of 12 cm<sup>2</sup> at 40 mA/cm<sup>2</sup> in pH 7 solutions with and without chloride ion.

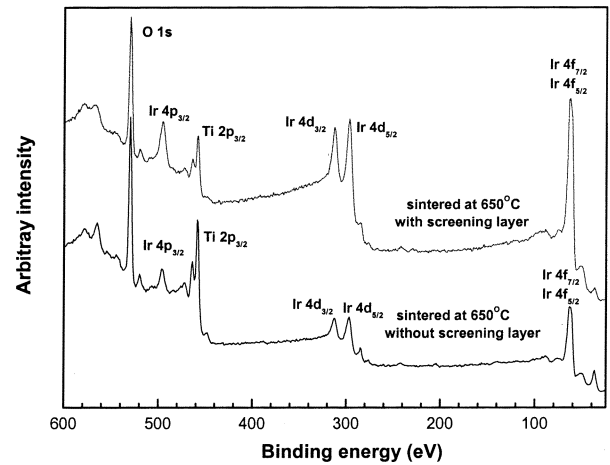


Fig. 9. XPS spectra of Ir oxide layers with and without Ti-screening layer sintered at 650 °C for 1 hour.

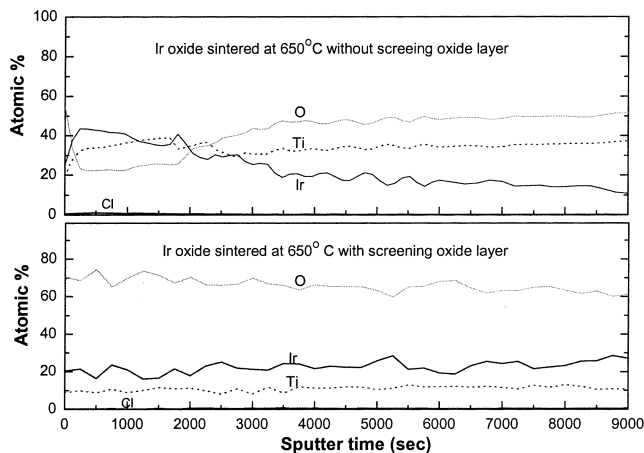


Fig. 8. Concentration depth profiles of Ir, Ti, and O components within Ir oxide layers with and without Ti-screening layer sintered at 650 °C for 1 hour.

물이 전극 표면층인 Ir 산화물 층으로 확산됨에 따른 전극활성의 감소 및 표면저항의 증가의 문제점을 극복하기 위하여 고온 소결 시 발생하는 TiO<sub>2</sub> 생성 및 표면확산을 억제하기 위한 TiO<sub>2</sub>-screening 층의 첨가, 즉 Ti 지지체와 최종 IrO<sub>2</sub>층 사이에 추가적인 valve metal oxide 층을 넣어 IrO<sub>2</sub> 전극 제작을 시도하였다. Fig. 7(A)에는 일반적인 Ir 산화물 소결온도인 450 °C, 550 °C와 고온인 650 °C 그리고 TiO<sub>2</sub>-screening 층을 가지고 650 °C에서 소결 제작된 IrO<sub>2</sub> 전극의 4CP 분해율 결과가 나타나 있다. 일반적 Ir 산화물 전극 소결 온도인 450-550 °C에서 분해율은 약 5-6%이고 650 °C에서 소결된 전극의 4CP 분해율은 약 12%로 기존 소결 조건에서 제작된 전극보다 약 2배 정도 분해율이 증가하였으며, TiO<sub>2</sub>-screening 층을 가지고 650 °C에서 소결된 전극의 분해율은 약 22%로 이보다 약 2배 정도 더욱 증가하였음을 볼 수 있다. Fig. 8에는 TiO<sub>2</sub>-screening 층의 존재에 따른 Ir 산화물 전극의 Ti 지지체 산화에 의한 TiO<sub>2</sub>의 표면으로 고체확산을 억제 효과를 보기 위해, AES를 사용한 TiO<sub>2</sub>-screening 층을 갖지 않는 Ir 산화물과 TiO<sub>2</sub>-screening 층을 가진 Ir 산화물 전극표면 내부의 Ti, Ir 및 O의 농도 분포를 측정 한 결과가 나타나 있다. TiO<sub>2</sub>-screening 층이 없이 650 °C에서 소결될 경우 Ti 지지체가 산화되어 표면으로 TiO<sub>2</sub>가 충분히 고체 확산되어 전극 표면 산화층 내부는 Ir 보다 Ti 농도가 높다. 반면에 TiO<sub>2</sub>-screening 층을 가지

는 경우는 TiO<sub>2</sub> 표면확산이 억제되어 Ir 농도가 Ti 보다 높게 유지됨을 볼 수 있다. 이 TiO<sub>2</sub>-screening 층의 효과를 다시 확인하기 위한 XPS의 결과가 Fig. 9에 나타나 있다. TiO<sub>2</sub>-screening 층을 가진 산화물 표면에서는 Ti 2p<sub>3/2</sub>의 피크에 비하여 Ir 4p, 4d, 4f 피크는 크게 발달되어 있지만, TiO<sub>2</sub> screening 층이 없는 경우는 Ti 2p<sub>3/2</sub>의 피크가 상대적으로 크게 발달하는 것을 볼 수 있다. 또한 Fig. 3에서 보듯이 TiO<sub>2</sub>-screening 층이 없는 경우 650 °C에서 소결되는 Ir 산화물 표면 저항은 약 ~100 Ωcm 이었으나, TiO<sub>2</sub>-screening 층을 가지는 경우 표면저항은 약 10 Ωcm 이하로 감소함을 실험적으로 관찰하였다. 이러한 결과들로부터 Ti 지지체 산화에 의한 TiO<sub>2</sub> 존재는 전극 표면 저항에 큰 영향을 준다는 것과 TiO<sub>2</sub>-screening 층의 존재는 고온 소결시 TiO<sub>2</sub>의 표면 존재 양을 크게 감소시키는 것을 알 수 있다.

문헌에는 IrO<sub>2</sub>나 RuO<sub>2</sub>의 DSA 전극의 특성을 개선하기 위하여 Ti 지지체 코팅을 위한 RuCl<sub>3</sub>나 IrCl<sub>3</sub>의 precursor 용액에 TiCl<sub>4</sub>를 함께 섞어 450-550 °C에서 소결한 후 지지체 표면에 산화물을 Ir과 Ti 혼합 산화물 층을 만들기도 한다[10, 15, 24]. 그러므로 Fig. 7에서 550 °C 이하의 소결온도에서 제작된 Ir 산화물 전극보다 TiO<sub>2</sub>-screening 층을 갖거나 갖지 않은 상태의 650 °C에서 소결된 전극에서 유기물 분해율이 증진하는 이유가 단순히 Ir에 Ti가 섞인 IrO<sub>2</sub>+TiO<sub>2</sub> 혼합특성에 따른 것이라고 생각할 수도 있다. 이를 확인하기 위한 Fig. 10에는 IrCl<sub>3</sub>와 TiCl<sub>4</sub>의 비

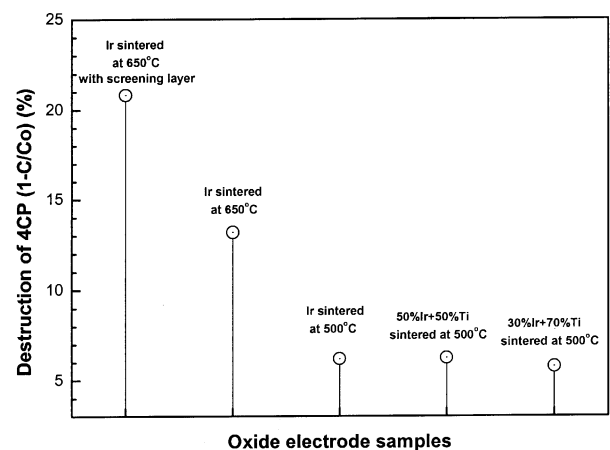


Fig. 10. Destruction yields of 4CP for 2 hours using several Ir oxide electrodes of 12 cm<sup>2</sup> at 40 mA/cm<sup>2</sup> in pH 7 solutions.

율이 5:5, 3:7인 precursor 용액을 사용하여 Ti 지지체가 산화되지 않는 소결온도 500 °C에서 제작한 전극을 사용한 4CP 분해율이 나타나 있다. 500 °C의 저온에서 소결된 전극 표면에 TiO<sub>2</sub>가 존재하여도 분해율은 IrO<sub>2</sub> 만의 전극에서의 유기물 분해율과 거의 차이가 없음을 볼 수 있다. 이것은 650 °C 정도의 고온에서 소결된 IrO<sub>2</sub> 전극만이 유기물 분해율 향상을 보인다는 것을 의미하는 것이다.

Fig. 7(B)에는 430 °C, 550 °C, 650 °C에서 소결된 Ir 산화물 전극과 그리고 TiO<sub>2</sub> screening 층을 가지고 650 °C에서 소결 제작된 IrO<sub>2</sub> 전극을 사용할 때, 1,000 ppm의 Cl<sup>-</sup>을 함유한 용액에서의 4CP 분해를 결과가 나타나 있다. RuO<sub>2</sub> 전극의 분해율은 용액에 Cl<sup>-</sup> 이온이 없는 경우 37.5% 정도이나, Cl<sup>-</sup> 이온이 함유된 경우는 58% 정도로 향상된다. IrO<sub>2</sub> 전극의 경우 지금까지 알려진 소결온도 550 °C 이하에서 제조된 전극에서 4CP 분해율은 약 5-7% 정도이나 본 연구에서 만들어진 성능이 개선된 전극을 이용한 Cl<sup>-</sup> 이온이 없는 경우 4CP 분해율은 22%로 향상되고 Cl<sup>-</sup> 이온이 존재하는 용액에서 분해율은 57% 정도까지 증가하여 RuO<sub>2</sub> 전극에서의 4CP 분해율 성능인 약 58% 정도를 나타내고 있다. 용액 중에 Cl<sup>-</sup> 이온이 존재하는 경우 전해 반응과정에서 산소발생과 유사한 경로를 거쳐 아래 반응식과 같은 산화력이 높은 여러 활성 염소 화합물이 생성되어 유기물 분해를 돕는 것으로 알려져 있다[26-28]. Fig. 11에는

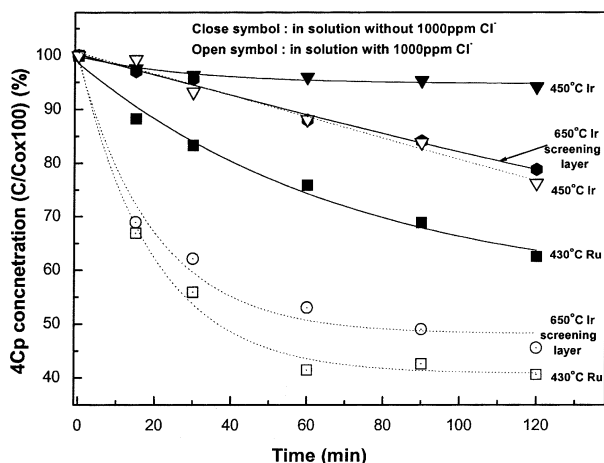


Fig. 11. Destruction yields of 4CP by using RuO<sub>2</sub> and IrO<sub>2</sub> electrodes of 12 cm<sup>2</sup> at 40 mA/cm<sup>2</sup> in pH 7 solutions with and without chloride ion with a function of time.

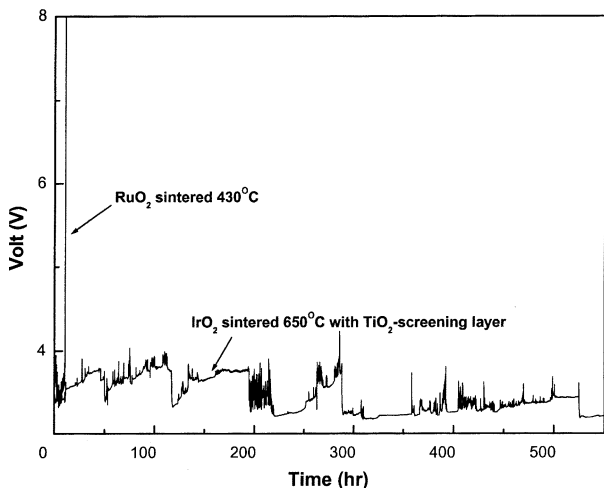


Fig. 12. Lifetime of RuO<sub>2</sub> and IrO<sub>2</sub> electrodes in 1.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 65 °C at a current density of 345 mA/cm<sup>2</sup>.

Cl<sup>-</sup> 이온이 함유한 용액에서 RuO<sub>2</sub> 전극과 IrO<sub>2</sub> 전극을 이용한 시간에 따른 4CP 분해율 변화가 나타나 있다. RuO<sub>2</sub> 전극이나 TiO<sub>2</sub> screening 층을 갖는 전극 성능이 향상된 IrO<sub>2</sub> 전극의 경우 Cl<sup>-</sup> 이온이 존재하는 용액에서 4CP 분해 속도가 증가함을 볼 수 있다.

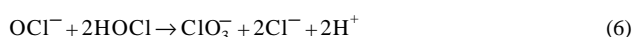
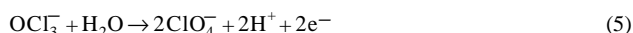
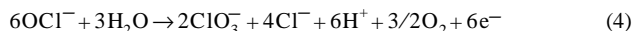


Fig. 12에는 65 °C의 1.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에서 345 mA/cm<sup>2</sup> 전류밀도를 공급하는 상태에서 측정 한 430 °C에서 소결된 RuO<sub>2</sub> 전극과 TiO<sub>2</sub> screening 층을 가지고 650 °C에서 소결 제작된 IrO<sub>2</sub> 전극의 전극 수명 비교가 나타나 있다. Ru 전극의 경우 약 10.6시간이고 Ir 전극의 경우는 본 연구의 측정시간에서는 전극의 수명을 측정할 수 없을 만큼 수명이 길었다. Ir 전극의 경우 측정되는 전압의 흔들림(fluctuation)이 보이는 데 이는 격렬한 gas 발생과 장시간 사용된 전해용액과 SUS 음극의 교환에 따른 것이다. 본 연구실에서 얻어진 기존 Ir 전극 실험의 경험에 비추어 볼 때 Ir 전극의 경우는 약 2,000 hr/mg<sub>IrO2</sub> 이상으로 예상된다. 이러한 결과로부터 본 연구에서 유기물 분해 성능이 향상된 IrO<sub>2</sub>의 전극은 긴 수명을 유지함을 알 수 있었다.

## 4. 결 론

Ir 산화물 전극의 유기물 분해 성능을 개선하기 위하여 기존에 알려졌던 전극 제조 소결온도 범위인 400-550 °C를 넘는 650 °C 정도에서 전극 소결 시 Ir 염화물이 충분히 IrO<sub>2</sub>로 전환이 되어 유기물 분해 성능을 증진시켰다. 또한 고온 소결 시 Ti 지지체 산화물인 TiO<sub>2</sub>의 전극 표면에 고체 확산에 의한 전극 표면의 저항 증가 및 전극 활성 감소를 억제하기 위하여 Ti 모재와 최종 IrO<sub>2</sub> 산화층 사이에 TiO<sub>2</sub>-screening 층을 가진 경우 분해율은 더욱 증진하였다. 기존 Ir 산화물 전극의 4CP 분해율이 전극 성능을 개선한 후 약 3배 정도 증가하였으며, 유기물 용액에 염소이온이 공존할 경우 RuO<sub>2</sub> 전극에서와 유사한 유기물 분해 성능을 보였다. 유기물 분해를 목적으로 하는 촉매성 산화물 전극을 평가 하기 위해서는 단순히 전기화학적 특성 평가만이 아닌 재료, 전기화학 특성 및 실제 유기물 분해성능이 동시에 평가 되어야 함을 알 수 있었다.

## 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**, 1504(1984).
6. Comniellis, C.: *Electrochimica Acta*, **39**, 1857(1994).
7. Boodts, J. F. C. and Trasatti, S.: *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3784(1990).
8. Battisti, A. D., Lodi, G., Cappadonia, M., Battaglin, G. and Kotz, R.:

- J. Electrochem. Soc.*, **136**(6), 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., da Silva, M. A. P., Trasatti, S. and Boots, J. F. C.: *Can. J. Chem.*, **75**, 1483(1997).
11. Kotz, R., Lewerenz, H. J. and Stucki, S.: *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 825 (1983).
12. Pilla, A. S., Cobo, E. O., Duarte, M. M. and Salinas, D. R.: *J. Appl. Electrochem.*, **27**, 1283(1997).
13. Kim, K. W., Lee, E. H., Kim, J. S., Shin, K. H. and Kim, K. H.: *Electrochimica Acta*, **46**, 915(2001).
14. Kim, K. W., Lee, E. H., Kim, J. S., Shin, K. H. and Kim, K. H.: *J. Electrochem. Soc.*, **148**, B111(2001).
15. Alves, V. A., da Silva, L. A. and Boodts, J. F. C.: *Electrochimica Acta*, **44**, 1525(1998).
16. Comninellis, C. and Vercesi, G. P.: *J. Appl. Electrochem.*, **21**, 335(1991).
17. Lassa, T. A. F., Bulhoes, I. L. O. S., Abeid, L. M. C. and Boodts, J. F. C.: *J. Electrochem. Soc.*, **144**(10), 3348(1997).
18. Comninellis, C. and Nerini, A.: *J. Appl. Electrochem.*, **25**, 23(1995).
19. Rodgers, J. D., Jedral, W. and Bunce, N. J.: *Environ.Sci.Tech.*, **33**, 1453(1999).
20. Freeman, H. M.: "Physcial/Chemical Process," Technomic Pub. Co., Pennsylvania, **2**, 165(1990).
21. Sequeira, C. A. C.: "Environmental Oriented Electrochemistry," Elsevier, N.Y.(1994).
22. 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).
23. Kim, K. W., Lee, E. H., Kim, J. S., Choi, J. G., Shin, K. H., Lee, S. H. and Kim, K. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **39**, 138(2001).
24. Silva, L. D., Alves, V. A., da Silva, M. A. P., Trasatti, S. and Boots, J. F. C.: *Electrochimica Acta*, **42**, 271(1997).
25. Kuhn, A. T. and Mortimer, C. J.: *J. Appl. Electrochem.*, **2**, 283(1972).
26. Sequeira, C. A. C.: "Environmental Oriented Electrochemistry," Elsevier, N.Y.(1994).
27. Tilak, B. V., Tari, K. and Hoover, C. L.: *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1386 (1988).
28. Kuhn, A. T. and Mortimer, C. J.: *J. Appl. Electrochem.*, **2**, 283(1972).