

PVDF로 혼합된 MnO₂ 전극의 황산 수용액중의 cyclic voltammetry 특성

김봉서, 이동윤, 이회웅, 김현식*, 이해연*, 정원섭**
한국전기연구원, *(주)매트론, **부산대학교 금속공학과

Cyclic voltammetry characteristics of MnO₂ electrode mixed with PVDF in sulfuric acid solution

Bong-Seo Kim, Dong-Yoon Lee, Hee-Woong Lee, Hyun-Sik Kim*, Hae-Yon Lee*, Won-Sub Chung**
Korea Electrotechnology Research Institute, *MATTRON Co., **Pusan National University

Abstract - Dimensionally stable anode (DSA) can be used for the electrowinning of non-ferrous metal like as a Zn, and electrolysis of sea water. MnO₂ electrode satisfies the requirements of DSA, and has a good cycle life and a low overpotential for oxygen evolution. MnO₂ electrodes coated with DMF and PVDF based on Pb alloy produced at several compositions and dry temperatures. The viscosity of solvent used as a binder of MnO₂ powder increased with the increasing PVDF contents. When the ratio of PVDF to DMF with the 5 times dipping at the solution mixed with PVDF and DMF was 1/9, the coating thickness was 150 μ m. When the ratio of PVDF to MnO₂ was lower than 1/6, the electrode didn't show any reaction irrespective of the concentrations of DMF. However, when the ratio of PVDF to MnO₂ was higher than 1/6, the electrode showed a constant current reactions and homogeneous cyclic voltammetry even though at a high cycle. The reason for the high current and homogeneous cyclic voltammetry is the good catalytic reactions of MnO₂ powder in electrode. The reactions of Pb electrode coated with MnO₂ and PVDF based on the pure Pb electrode.

1. 서 론

비철금속 제련용 또는 폐수 처리용 전극으로 사용되고 있는 전극은 Ti계 전극과 Pb계 전극이 주종을 이루고 있다. 이러한 전극은 전극제조시의 경제성은 우수하지만, 효율이 낮고, 수명이 짧은 단점을 가지고 있다. 최근 DSA (Dimensionally Stable Anode) 전극이라고 불리는 산소선택성 전극에 대한 연구가 활발히 진행 중이다. DSA 전극은 전극의 사용 수명을 떨어뜨리는 주원인이 되는 염소 가스 발생 대신 과전압이 낮은 산소 가스를 발생시키므로, 에너지 효율이 좋으면서도 환경 친화적이며, 산의 회수를 용이하게 하는 장점을 지니고 있기 때문에 공해성 때문에 사용할 수 없었던 염산 공정의 사용이 가능하게 되어 제한적인 금속의 회수에만 적용되던 황산공정에 비해 다양한 종류의 금속을 회수할 수 있게 해 준다. 그러나 현재 사용중인 산소 선택성 양극은 Ti를 기판으로 하고, 이 기판 위에 IrO₂나 RuO₂ 층을 만들고 그 위에 다시 MnO₂ 층을 피막하여 사용하고 있거나, Ti 전극 대신에 백금계를 사용하고 있기 때문에 가격이 너무 높은 단점을 가지고 있다. 이러한 고가의 전극을 사용하여 비철금속의 제련이나 폐수 및 해수용 전극으로 사용하기에 경제성 확보가 쉽지 않으며 이를 극복하기 위해서는 금속-반도체산화물의 복합화, 도전성 플라스틱과 산화물 또는 금속과의 복합화 기술이

개발되어야 한다[1-3].

따라서 본 연구는 산소 과전압이 낮은 이산화망간(MnO₂) 분말을 촉매로 사용하고, 이 분말의 전극 형성을 위해 DMF와 PVDF로 전극을 제조하였고, 저가격, 에너지 절약형의 반도체 산화물계의 산소선택성 전극을 제조하여, 황산 수용액에서의 cyclic voltammetry 특성을 조사하였다.

2. 실험

기판으로 사용할 Pb 전극과 MnO₂ 와 PVDF, DMF의 혼합 용액 접착력을 높이기 위해서 PVDF : MnO₂의 함량비를 1 : 1에서 1 : 40까지 정량적으로 변화시켰고, 용액의 점도에 지배적인 영향을 미치는 DMF의 함량을 각각의 고정된 PVDF : MnO₂의 함량비에서 변화시켜 용제를 제조하였다. Pb 전극을 4% HNO₃ 용액에 탈지, 세척하고 증류수로 건조시킨 후, 1.5mm/sec의 속도로 dipping 방법을 이용하여 산화물 용제를 5회 코팅하고 70, 80, 90, 100 $^{\circ}$ C에서 건조시켰다. DMF와 PVDF가 혼합된 용액에 MnO₂를 혼합하여 제조한 전극의 단면 개략도를 Fig. 1에 나타냈고, 제조된 용제의 조성을 DMF : PVDF : MnO₂의 함량비를 기준으로 Table.1에 나타냈다.

제조된 전극의 미세 구조를 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였으며, 전극의 전기 화학적 특성을 파악하기 위해 Potentiostat (Perkin-Elmer, 273A)를 사용하여 cyclic voltammetry를 측정하였다. 이때 참조 전극은 포화 칼로멜 전극(saturated calomel electrode, SCE)을 사용하였고, counter electrode는 Pt 전극을 사용하였다. 전해액은 1N H₂SO₄로 하였고, scan rate를 30mV/sec, cyclic voltammetry는 5회 실험하였다. cyclic voltammetry를 하기 전에 open circuit potential을 측정하여 시작 전위로 하였으며, -2~3V의 범위에서 voltammogram을 조사하였다.

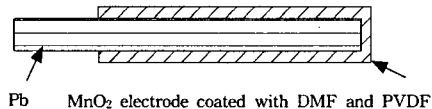


Fig. 1 Cross-sectional view of MnO₂ electrode coated with DMF and PVDF

Table 1. Concentration(wt%) of MnO₂ Electrode coated with DMF and PVDF

시편	PVDF	DMF	MnO ₂	기판	비 고
1	4	96	8	Pb	각각의 조성에 PVDF:DMF 조성비를 변화
2	4	96	16	"	
3	4	96	24	"	
4	4	96	32	"	
5	1	15	10	"	
6	1	22.5	15	"	
7	1	30	20	"	
8	1	37.5	25	"	
9	1	45	30	"	
10	1	60	40	"	

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에는 PVDF:MnO₂ = 1:6로 고정하고, DMF:PVDF 조성 변화에 따른 Pb 기판 위에 피막된 MnO₂ 전극의 SEM 미세 조직을 나타냈다. PVDF의 양이 증가하고 DMF의 양이 감소할수록 피막층이 두꺼워지고, 이것은 PVDF : MnO₂ 함량비에 관계없이 동일하였다. Fig. 2 (a)는 PVDF : DMF = 4 : 96의 조건이고, 이것은 Pb 전극 피막층이 얇기 때문에 박리현상이 일어났으며 이는 산화물 용체의 점도가 낮기 때문인 것으로 판단된다. 또한 Fig. 2 (d)의 PVDF : DMF = 10 : 90의 경우는 5회 dipping 하여 약 150 μ m의 피막층을 형성하였다. 따라서 dipping 횟수를 조절함으로써 피막층 두께 조절이 가능할 것으로 판단된다.

Fig. 3은 Pb 전극의 cyclic voltammogram을 나타

낸 것으로, -2.0~3.0V의 범위에서 30mV/sec의 scan rate로 1N H₂SO₄ 수용액에서 얻어진 결과이다. 사용된 전극의 반응 면적은 1cm²로 하였다. 초기의 open circuit potential이 -0.515 V를 나타냈고, 이때 반응이 Pb → PbSO₄와 Pb, PbO₂ → PbSO₄ 그리고 PbSO₄ → PbO₂로 산화되는 것을 확인하였다. 이상과 같이 나타난 CV 피크의 cycle을 2회로 하였을 때의 결과와 비교해 보면, 각 반응 피크가 조금씩 지연되는 것으로 나타났다. 이것은 전극 표면에서의 산화-환원 반응이 계속됨에 따라 전극 표면에 생성된 화합물이 다른 반응을 지체시키기 때문이며 anodic polarization에서 산소가 발생되고, cathodic polarization에서 수소가 발생한다.

PVDF : MnO₂의 조성비가 1:1에서 1:6의 범위에서는 DMF의 함량에 관계없이 전극 반응에 대한 피크가 나타나지 않았다. 이것은 바인더로 사용한 PVDF의 함량이 많아서 MnO₂의 촉매역할이 매우 저하, 방해시키기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 PVDF : MnO₂ = 1:8인 조성부터는 전극 반응에 대한 피크가 관찰되었으며, DMF의 양을 감소시키고, PVDF와 MnO₂의 양을 증가시키면서 나타난 CV 특성을 Fig. 4에 나타내었다. PVDF와 DMF의 조성비가 감소하고, PVDF와 MnO₂의 양이 증가할수록, cycle 증가와 함께 전류값은 감소하고, 일정 전위에 있어서 각 전극 반응에 대한 피크의 크기가 감소하였다. 그러나 Fig. 5 (d)에서는 각 반응에 대한 전위가 명확하지 않은 것을 볼 수 있는데, 이것은 PVDF와 MnO₂의 비가 일정하더라도 점도에 지배적인 영향을 미치는 DMF의 양이 감소하고, PVDF의 양이 증가하게 되면 점도가 높아져서 피막 형성능이 증가하고 피막층이 두꺼워지지만, 피막층에서의 MnO₂ 부피 분율이 감소하게 되어 전극 특성은 저하됨을 알 수 있다. 또한 동일 조성의 전극 제조 온도를 80 $^{\circ}$ C, 90 $^{\circ}$ C,

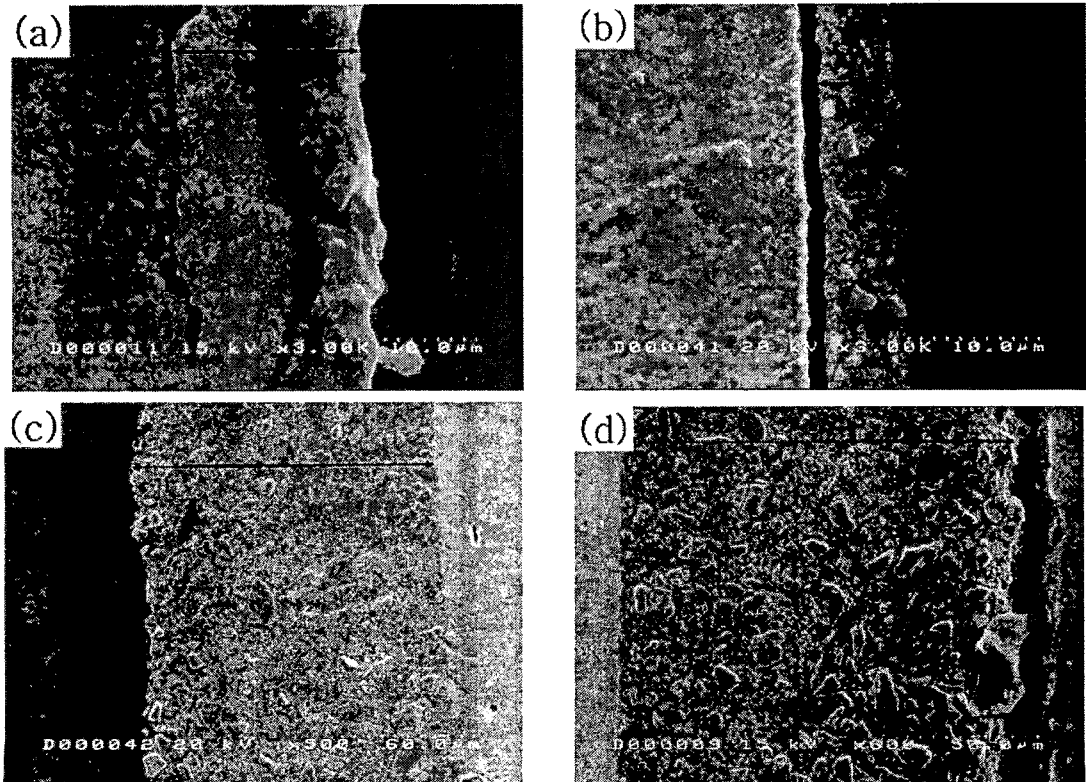


Fig. 2. Microstructure of MnO₂ electrode with the contents of PVDF and DMF
PVDF:DMF = (a) 4:96, (b) 6:94, (c) 8:92, (d) 10:90

100℃로 변화시켜 제조하고, 그 전극의 CV 특성을 측정 한 결과 용제의 건조 온도에 따른 특성은 큰 차이가 없었다.

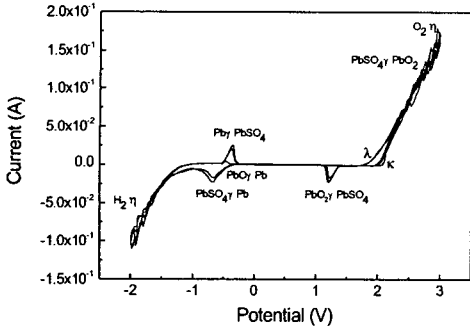


Fig. 3. Typical cyclic voltammogram of Pb electrode in 1N H₂SO₄ (2 cycle)

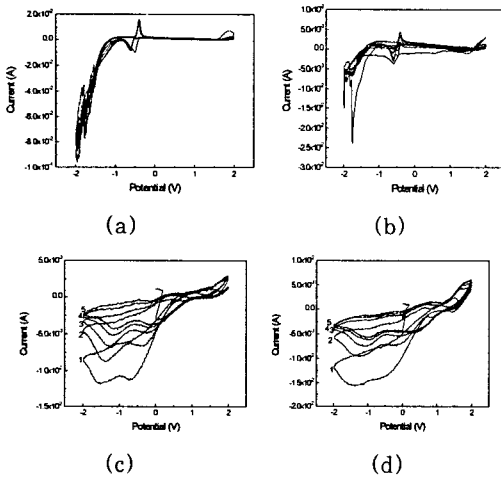


Fig. 4. Cyclic voltammograms of electrode dried at 80°C
PVDF:DMF:MnO₂ = (a) 4:96:32,
(b) 6:94:48, (c) 8:92:64, (d) 10:90:80

그러나 Fig. 5에서와 같이 MnO₂의 양이 상대적으로 증가하게 되면 cycle이 증가하더라도 거의 일정한 전류 값을 갖고 MnO₂와 PVDF의 비가 20:1 이상의 조성에서는 균일한 CV 특성을 가짐을 알 수 있다. 또한 각 피크에서의 전류의 크기는 MnO₂의 양이 증가할수록 증가하였는데, 이것은 각 반응에 대하여 전극 표면에서의 MnO₂ 상대 면적이 증가하게 되면 반응이 효과적으로 진행됨을 알 수 있다. 즉 Fig. 3과 5를 비교해보면, 전극이 순수 Pb로 되어 있는 경우에는 각 반응에 대한 전류 값도 제한적이고 또한 anodic polarization에 의한 산소의 발생 과전압도 약 2.1V 이상에서 시작하지만, MnO₂가 피막되어 있는 경우에는 각 반응에 대한 전류 값이 크게 증가하였다. 이것은 각 반응에 대한 반응속도가 증가하였음을 의미하는 것으로 MnO₂가 효과적으로 촉매 작용을 한 것으로 판단된다. 또한 anodic polarization에 의한 산소 발생 과전압도 약 1.4V 정도로 감소되었음을 알 수 있다. 물론 이 피크는 PbSO₄ → PbO₂ 반응 피크와 겹치기 때문에 정확한 반응 전압을 표시하기는 어렵지만, 산소 과전압이 상당히 감소한 것임을 알 수 있다. MnO₂ 피막이 형성된 전극은 기본적으로 Pb 전극의 CV 특성이 기초를 두고 있다.

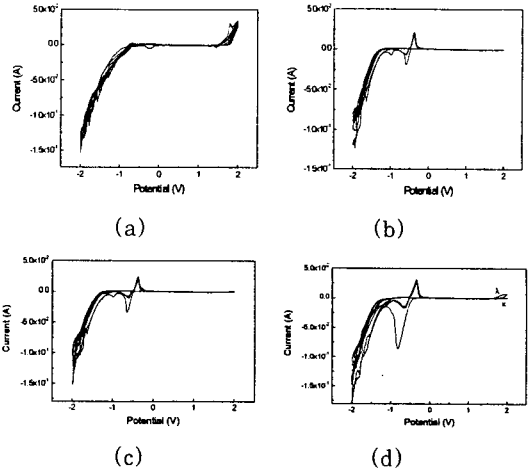


Fig. 5. Cyclic voltammograms of MnO₂ electrode with the compositions (PVDF : DMF : MnO₂ = (a) 1:30:20, (b) 1:37.5:25, (c) 1:45:30, (d) 1:60:40)

3. 결 론

Pb 전극에 PVDF와 DMF를 이용하여 MnO₂ 전극을 제조하고, 그 전극의 cyclic voltammetry를 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PVDF의 양이 증가하고 DMF의 양이 감소할수록 높은 점도 때문에 피막층이 두꺼워지고 PVDF : DMF = 10 : 90의 경우는 5회 dipping 하여 약 150 μm의 피막층을 형성하였다.
2. 기존의 순수 Pb 전극의 경우에는 각 반응에 대한 전류 값이 제한적이고 anodic polarization에 의한 산소의 발생 과전압도 약 2.1V 이상에서 시작하지만, MnO₂가 피막되어 있는 경우에는 각 반응에 대한 전류 값이 크게 증가하였고, anodic polarization에 의한 산소 발생 과전압도 약 1.4V 정도로 상당히 감소하였다.
3. MnO₂의 양이 상대적으로 증가하면 cycle이 증가하더라도 거의 일정한 전류 값을 갖고 MnO₂와 PVDF의 비가 20:1 이상의 조성에서는 균일한 CV 특성을 나타냈다. 이는 MnO₂가 효과적으로 촉매 작용을 한 것으로 판단된다.

(참 고 문 헌)

- [1] G. P. Vercesi, J. folewicz and Ch. Comninellis, "Characterization of dsa-type oxygen evolving electrodes choice of base metal", *Thermochimica Acta*, 176, P. 31, 1991.
- [2] S. Nijjer, J. Thonstad, G. M. Haarberg, "Oxidation of manganese(II) and reduction of manganese dioxide in sulphuric acid", *Electrochimica Acta*, 46, P. 395, 2000.
- [3] CH. Comninellis, G. P. Vercesi, "Characterization of dsa-type oxygen evolving electrodes choice of a coating", *J. of Appl. Electrochem.*, Vol. 21, p. 335, 1991.